



(10) **DE 10 2017 210 657 A1** 2018.12.27

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2017 210 657.3**

(22) Anmeldetag: **23.06.2017**

(43) Offenlegungstag: **27.12.2018**

(51) Int Cl.: **C08J 7/12 (2006.01)**

C08J 7/18 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

C08L 27/00 (2006.01)

C08L 27/18 (2006.01)

C08L 33/16 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 9/02 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

(71) Anmelder:
**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG
DRESDEN e.V., 01069 Dresden, DE**

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

(74) Vertreter:
**RAUSCHENBACH Patentanwälte GbR, 01187
Dresden, DE**

(56) Ermittelte Stand der Technik:

DE	103 51 813	A1
DE	10 2014 225 672	A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Modifizierte Kunststoff-Oberflächen mit Perfluorpolymeren und Verfahren zu ihrer Modifizierung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft modifizierte Kunststoff-Oberflächen mit Perfluorpolymeren, die für einen Einsatz unter tribologischen Bedingungen verbesserte Montageeigenschaften aufweisen und insbesondere im Maschinenbau eingesetzt werden können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe von modifizierten Kunststoff-Oberflächen mit Perfluorpolymeren, wodurch Kunststoff-Oberflächen, die für einen Einsatz unter tribologischen Bedingungen vorgesehen sind, deutlich verbesserte Montageeigenschaften und/oder Gleitreibungseigenschaften aufweisen sowie einen sehr geringen Verschleiß.

Die Aufgabe wird gelöst durch modifizierte Kunststoff-Oberflächen mit Perfluorpolymeren, bei denen mindestens die an der Oberfläche von Kunststoffen vorhandenen reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen nach einer reaktiven Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung bei Raumtemperatur mit dem mindestens im oberflächennahen Bereich von modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulvern vorhandenen Perfluorpolymercarbonsäurehalogenid und/oder mit dem über Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver vorhandenen gepfropften (Meth-)Acrylsäurehalogenid und/oder (Meth-)Acrylsäure, die vor der reaktiven Umsetzung zu (Meth-)Acrylsäurehalogenid modifiziert ist, chemisch kovalent gekoppelt vorliegen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft modifizierte Kunststoff-Oberflächen mit Perfluorpolymeren, die für einen Einsatz unter tribologischen Bedingungen verbesserte Montageeigenschaften und/oder Gleitreibungseigenschaften sowie einen verringerten Verschleiß aufweisen und insbesondere im Maschinenbau allgemein und auf den speziellen Gebieten der Dichtungstechnik/dynamische Dichtsyste me sowie der KFZ-Technik eingesetzt werden können, sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Modifizierung.

[0002] Als Kunststoffe bezeichnet man Werkstoffe, die hauptsächlich aus Makromolekülen bestehen (Wikipedia, Stichwort Kunststoffe). Ein Polymer ist ein chemischer Stoff, der aus Makromolekülen besteht (Wikipedia, Stichwort Polymer).

[0003] Bekannt ist, dass Perfluoralkylpolymere, wie beispielsweise PTFE und/oder PFA, unter Einwirkung hochenergetischer/energiereicher Strahlen wie Elektronenstrahlen und/oder Gamma-Strahlen strahlenchemisch abgebaut werden [K. Lunkwitz et al., Journal of Fluorine Chemistry 125 (2004) 863-873].

[0004] „Bei Bestrahlung von PTFE in Gegenwart von Sauerstoff werden aus den zunächst entstehenden Perfluoralkylradikalen Peroxy- und Alkoxyradikale gebildet...

Über die Zwischenstufe der Bildung des Alkoxyradikals wird das endständige Perfluoralkylradikal unter Kettenverkürzung und Bildung von Carbonyldifluorid schrittweise abgebaut...

Dagegen entstehen aus den seitenständigen Alkoxyradikalen Perfluoralkansäurefluoride und endständige Perfluoralkylradikale...

Ungesinterte und unverpreßte PTFE-Emulsions- und -Suspensionspolymerisate sind von faserig-filzigem Charakter. Eine Übertragung z. B. der antiadhäsiven und Gleiteigenschaften des PTFE auf andere Medien durch Einarbeitung in wäßrige oder organische Dispersionen, Polymere, Farben, Lacke, Harze oder Schmierstoffe ist nicht möglich, weil dieses PTFE sich nicht homogenisieren läßt, sondern zur Klumpenbildung neigt, agglomeriert, aufschwimmt oder sich absetzt.

Durch die Einwirkung energiereicher Strahlung mit einer Energiedosis von etwa 100 kGy wird aus den faserig-filzigen Polymerisaten infolge partiellen Abbaus der Polymerketten ein rieselfähiges Feinpulver erhalten. Dieses Pulver enthält noch lockere Agglomerate, die leicht zu Primärteilchen mit < 5 µm Partikeldurchmesser zerteilt werden können. Bei Bestrahlung in Gegenwart von Reaktanten werden funktionelle Gruppen in das Polymere eingebaut. Erfolgt die Bestrahlung in Luft, so werden... (und anschließender Hydrolyse der -COF-Gruppen durch Luftfeuchtigkeit) Carboxylgruppen erhalten. Die positiven Eigenschaf-

ten des PTFE, wie die exzellenten Gleit-, Trenn- und Trockenschmiereigenschaften sowie die hohe chemische und thermische Stabilität, bleiben erhalten...“ [A. Heger et al., Technologie der Strahlenchemie an Polymeren, Akademie-Verlag Berlin 1990].

[0005] Nachteilig bei derartigen Bestrahlungen von Perfluoralkylpolymeren wirkt sich vielfach die Unverträglichkeit mit anderen Materialien aus.

[0006] Auch durch eine chemische Aktivierung von PTFE durch die bekannten Verfahren mit (1.) Natriumamid in flüssigem Ammoniak und (2.) Alkali-alkyl- und Alkali-Aromaten-Verbindungen in aprotischen inerten Lösungsmitteln ist eine Modifizierung des PTFE zu erreichen. Über diese Modifizierungen können verbesserte Grenzflächenwechselwirkungen erreicht werden.

[0007] Die Verwertung der Produkte des PTFE-Abbaus nach einer Bestrahlung erfolgt in vielfältigen Einsatzgebieten - so auch als Additiv zu Kunststoffen zum Zwecke der Erzielung von Gleit- oder Antihafteigenschaften. Die Feinpulversubstanzen liegen mehr oder minder fein dispergiert als Füllstoffkomponente in einer Matrix vor [Ferse et al., Plaste u. Kautschuk, 29 (1982), 458; DD 146 716].

Durch den Einsatz von PTFE-Feinpulver wird eine Verbesserung der Eigenschaften im Vergleich zu den kommerziellen fluorcarbonfreien Additiven erreicht.

[0008] Bekannt sind nach US 5,576,106 B1 gepfropfte fluorhaltige Kunststoffe, die aus fluorhaltigen Kunststoffpartikeln bestehen, wie ETFE, das nicht zu den Perfluorpolymeren gehört, an deren Oberfläche eine nichthomopolymerisierte ethylenisch ungesättigte Verbindung angepfropft ist. Dabei können die nichthomopolymerisierten ethylenisch ungesättigten Verbindungen Säuren, Ester oder Anhydride sein.

[0009] Bekannt ist auch aus DE 198 23 609 A1 die Herstellung von Compounds aus Polyamid- und Perfluoralkylsubstanz(en) und Mischungen dieser Compounds mit weiteren Polymeren sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung, wobei modifizierte Perfluoralkylsubstanz(en) mit Polyamid-Verbindung(en) in Schmelze über eine reaktive Umsetzung homogenisiert werden.

[0010] DE 103 51 812 A1 beschreibt „Modifizierte Perfluor-Kunststoffe, bestehend aus unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch und/oder plasmachemisch modifizierten Perfluorpolymeren, deren Oberfläche gleichzeitig -COOH- und/oder -COF-Gruppen und reaktive Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal-Zentren aufweisen, wobei über einige oder alle Gruppen und/oder an einige oder alle Zentren durch nachfolgende Reaktionen weitere niedermolekulare und/oder oligomere und/oder polymere Substanzen und/oder olefinisch ungesättigte Monomere und/oder olefinisch un-

gesättigte Oligomere und/oder olefinisch ungesättigte Polymere oder deren Gemische gekoppelt sind.“

[0011] DE 10 2014 225 672 A1 beschreibt ein „Verfahren zur Herstellung von modifizierten PTFE-Festschmierstoffen, bei dem PTFE-Mikropulver mit mindestens funktionellen und/oder thermisch aktivierbaren Gruppen mit mindestens einer niedermolekularen und/oder oligomeren Verbindung mit mindestens einer reaktiven oder thermisch reaktivierbaren und/oder durch einen Katalysator aktivierbaren -NH-Gruppe in einem Verhältnis von 100 g PTFE-Mikropulver zu < 100 mmol niedermolekularer und/oder oligomerer Verbindung gemischt und unter thermischer und mechanischer oder unter mechanischer Beanspruchung reaktiv umgesetzt werden.“

Diese Kopplungsreaktion von Perfluorpolymeren oder Perfluoralkylsubstanzen - speziell PTFE mit niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Verbindungen mit -NH-Gruppen durch eine reaktive Umsetzung mit den funktionellen -COOH- und/oder -COF-Gruppen, die aus einer strahlenchemischen und/oder plasmachemischen Modifizierung und/oder aus dem Polymerisationsprozess stammen, erfolgt entweder in Schmelze, bei dem das modifizierte Perfluorpolymer in Schmelze mit -NH-Gruppenenthaltenden Verbindungen reaktiv umgesetzt wird, oder in einer Perfluorpolymer-Feststoffpulverextrusion, bei dem das Perfluorpolymer als Pulver mit -NH-Gruppenenthaltenden Verbindungen reaktiv umgesetzt wird.

[0012] Weiterhin ist als Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von Substraten die PlasmaPolymerisation bekannt, bei dem beispielsweise auch Perfluorschichten direkt auf der Substratoberfläche erzeugt werden.

„Plasmapolymerisation ist eine spezielle plasmaaktivierte Variante der chemischen Gasphasenabscheidung (PE-CVD).

Bei der Plasmapolymerisation werden dampfförmige organische Vorläuferverbindungen (Precursor-Monomere) in der Prozesskammer durch ein Plasma zunächst aktiviert. Durch die Aktivierung entstehen ionisierte Moleküle und es bilden sich bereits in der Gasphase erste Molekülfragmente in Form von Clustern oder Ketten. Die anschließende Kondensation dieser Fragmente auf der Substratoberfläche bewirkt dann unter Einwirkung von Substrattemperatur, Elektronen- und Ionenbeschuss die Polymerisation und somit die Bildung einer geschlossenen Schicht.

Die Struktur der entstehenden „Plasmapolymere“ ist vergleichbar mit stark vernetzten Duroplasten, denn sie bilden ein weitgehend statistisches kovalentes Netzwerk. Die Abscheidung von kettenförmigen Polymeren in ein- oder polykristalliner Form ist daher durch Plasmapolymerisation nicht möglich.“ [wikipedia.org/wiki/Plasmapolymerisation].

[0013] Bekannt ist aus DE 100 42 566 A1 ein Verfahren zur Modifizierung von Kunststoffoberflächen, bei dem während oder unmittelbar nach oder nach einem Formgebungsprozess und bei dem die Temperatur der Kunststoffoberfläche mindestens die onset-Temperatur des Reaktionspeaks in der DSC-Kurve ist, eine oder mehrere Modifikatorsubstanz(en) ganz oder teilweise mit der Oberfläche der geformten Kunststoffe in Kontakt gebracht wird, wobei als Modifikatorsubstanz(en) solche Stoffe eingesetzt werden, die mit der Oberfläche des geformten Kunststoffes eine Reaktion eingehen und/oder durch Interdiffusion in die Oberfläche eindringen und/oder auf der Oberfläche aufschmelzen.

Dabei wurden als Kunststoffe Polyamid, Polyester, Polycarbonat, TPU und PVC oberflächenmodifiziert, wobei als Reaktionen zur Modifizierung nur die Umsetzung von funktionellen Gruppen in Substitutionsreaktionen angeführt wurden, wozu auch die Reaktionen von Carbonylverbindungen gehören. Ferner werden in den Beispielen nur Oberflächenmodifizierungen während des Spritzgießens beschrieben als Basis für das Verfahren „Grenzflächenreaktives Spritzgießen“.

In einem speziellen Verfahren der DE 100 42 566 A1 erfolgt die Passivierung von Oberflächen zur „Herstellung beweglicher Teile aus gleichen Materialien... Nach Herstellung eines Kunststoffvorspritzlings mit einer Modifizierung der Oberfläche zur Passivierung mittels Modifikatorsubstanzen, die aus Verbindungen mit mindestens einer reaktiven Gruppe bestehen, wobei vorzugsweise perfluorierte und/oder fluorhaltige und/oder siliconhaltige und/oder paraffinische, niedermolekulare und/oder oligomere und/oder polymere Verbindungen oder Gemischen davon mit mindestens einer Funktionalität zum Einsatz kommen, können eine oder mehrere weitere Komponenten an-, auf oder eingespritzt werden. Die Funktionalität dient zur direkten Kopplung eines Teiles der Modifikatorsubstanz an der Oberfläche unter Modifizierung und/oder einer Reaktion mit sich selbst zu dünnen verzweigten und/oder vernetzten Filmen, die noch über chemische Kopplung der Restfunktionalitäten mit dem Polymer der Schmelzeoberfläche reagieren und diese modifizieren.... Zur ausreichenden Trennung in der Grenzfläche zwischen den Komponenten zur Herstellung von beweglichen Teilen im Montagespritzgießen....“. Eingesetzt wird hierzu in Beispiel 15 zur Oberflächenmodifizierung/Passivierung von PA6 im Spritzgießprozess das Perfluorheptansäureanhydrid.

[0014] „Unter Passivierung versteht man in der Oberflächentechnik die spontane Entstehung oder gezielte Erzeugung einer Schutzschicht auf einem metallischen Werkstoff, welche die Korrosion des Grundwerkstoffes verhindert oder stark verlangsamt.“ [https://de.wikipedia.org/wiki/Passivierung].

[0015] Bekannt ist auch, dass die während des Bestrahlungsprozesses unter Sauerstoffeinfluss gene-

rierten Carbonylfluorid-Gruppen vor allem im oberflächennahen Bereich der Perfluorpolymer-Partikel durch Feuchtigkeitseinfluss zu den wesentlich weniger reaktiven Carbonsäuren hydrolysieren. Carbonsäuren reagieren mit beispielsweise Polyamiden nur im Schmelzkontakt während der reaktiven Extrusion unter Scherung, wie aus DE 198 23 609 A1 bekannt ist. Restliche Carbonylfluoridgruppen, die aufgrund der sterisch abgeschirmten Lage im Innern der Perfluorpolymerpartikel für kleine Wassermoleküle nicht zugänglich sind, bleiben deshalb erhalten, stehen also für Kopplungsreaktionen höchstens unter extremen Scherbedingungen wie bei der reaktiven Extrusion zur Verfügung.

[0016] Von D. Fischer et al. wurde das Hydrolyseverhalten von strahlenchemisch modifiziertem PTFE untersucht [D. Fischer et al., Polymer 39 (1998)3, 573-582]. Da in PTFE trotz Hydrophobie Feuchtigkeit adsorbiert ist, setzt die Hydrolyse der gebildeten Carbonylfluorid-Gruppen schon während der Bestrahlung unter Freisetzung von Fluorwasserstoffsäure ein, so dass an der Oberfläche und im oberflächennahen Bereich der bestrahlten Perfluorpolymere wie beispielsweise PTFE nur die bei Raumtemperatur für Kopplungsreaktionen nicht reaktiven Carbonsäuregruppen vorhanden sind.

[0017] Lappan und Geißler stellten bei der Untersuchung von mit Carbonsäure funktionalisiertem PTFE-Mikropulver fest, dass nur ein geringer Anteil an Carbonsäuregruppen an der Partikeloberfläche für die Titration zugänglich ist, das heißt, diese -COOH-Gruppen an der Partikeloberfläche hydrolysieren besonders schnell [Macromol. Mater. Eng. 2008, 293, 538-542]. Vor allem die Polyelektrolyttitration belegt die sehr niedrige oberflächennahe Konzentration an Carbonsäuregruppen. Auch wurde beschrieben, dass die Carbonsäuregruppen bei Temperaturen über 200 °C thermisch nicht stabil sind.

[0018] Nachteilig bei den bekannten Lösungen des Standes der Technik sind die für Kunststoff-Oberflächen, die für einen Einsatz unter tribologischen Bedingungen vorgesehen sind, noch nicht ausreichend guten Montageeigenschaften und/oder Gleitreibungseigenschaften sowie der noch zu hohe Verschleiß.

[0019] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe von modifizierten Kunststoff-Oberflächen mit Perfluorpolymeren, wodurch Kunststoff-Oberflächen, die für einen Einsatz unter tribologischen Bedingungen vorgesehen sind, deutlich verbesserte Montageeigenschaften und/oder Gleitreibungseigenschaften aufweisen sowie einen sehr geringen Verschleiß. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht weiterhin in der Angabe eines einfachen und kostengünstigen Verfahrens zur Her-

stellung von modifizierten Kunststoff-Oberflächen mit Perfluorpolymeren.

[0020] Die Aufgaben werden durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0021] Bei den modifizierten Kunststoff-Oberflächen mit Perfluorpolymeren liegen mindestens die an der Oberfläche von Kunststoffen vorhandenen reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen nach einer reaktiven Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung bei Raumtemperatur mit dem mindestens im oberflächennahen Bereich von modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulvern vorhandenen Perfluorpolymercarbonsäurehalogenid und/oder mit dem über Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver vorhandenen gepfropften (Meth-)Acrylsäurehalogenid und/oder (Meth-)Acrylsäure, die vor der reaktiven Umsetzung zu (Meth-)Acrylsäurehalogenid modifiziert ist, chemisch kovalent gekoppelt vor.

[0022] Vorteilhafterweise sind die Kunststoffe Form- und/oder Bauteile, die polymere Verbindungen mit reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen sind.

[0023] Ebenfalls vorteilhafterweise sind als Kunststoffe polymere Verbindungen mit reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen vorhanden, die vorteilhafterweise Polyamide, Polyesteramide, Polyetheramide, Polyetheresteramide, Polyamidamine, Polyamidimide, Polyurethane, Polyurethan-harnstoffe, Polyetherharnstoffe, Polyetheramidharnstoffe, Polyesterharnstoffe, Polyesteramidharnstoffe, Polyetheresterharnstoffe, Polyetheresteramidharnstoffe jeweils mit -NH₂-Amino- und/oder -NHR-Amino-Gruppen (mit R = Alkyl, Alkylaryl und Aryl) und/oder -NH₂- und/oder -NHR*-Amid-Gruppen (mit R* = Alkyl und Alkylaryl) und/oder -OH-Gruppen sind und Mischungen davon oder mit anderen Polymeren sind.

[0024] Weiterhin vorteilhafterweise sind als polymere Verbindungen mit reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen

- aliphatische und/oder teilaromatische Polyamide sowie Mischungen/Blends daraus und/oder Mischungen/Blends mit weiteren Polymeren, und/oder
- PUR-Gießharze, und/oder
- TPU (thermoplastische Polyurethane) und TPU-Mischungen/Blends sowie Mischungen/Blends mit weiteren Polymeren, und/oder
- thermoplastische Polyesteramide und/oder Polyetheramide und/oder Polyetheresteramide (PEBA) mit aliphatisch substituierten -NH-Gruppen und Mischungen/Blends daraus und Mi-

schungen/Blends mit weiteren Polymeren, und/oder

- Duromere und speziell faserverstärkte Duromeren wie beispielsweise BMC (Bulk-Molding-Compound) oder SMC (Sheet-Molding-Compound) als Prepreg und/oder ausgehärtetes Material, vorteilhafterweise auf der Basis von Epoxidharz ohne oder mit einer Nachmodifizierung an der Oberfläche, beispielsweise mit Ammoniak und/oder (Poly-)Amin, und/oder

- Polymere oder Polymermischungen/Blends, die neben den reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen noch olefinisch ungesättigte Doppelbindungen besitzen, die zusätzlich durch eine Modifizierungsreaktion an der Oberfläche, vorteilhafterweise durch Chlorhydrinbildung oder Epoxidierung und gegebenenfalls anschließend noch in einer weiteren Reaktion mit Ammoniak und/oder (Poly-)Amin, weitermodifiziert werden,

- Polymere oder Polymermischung/Blends, die olefinisch ungesättigte Doppelbindungen besitzen, die durch eine Modifizierungsreaktion, an der Oberfläche, vorteilhafterweise durch Chlorhydrinbildung oder Epoxidierung und gegebenenfalls anschließend noch in einer Reaktion mit Ammoniak und/oder Amin weitermodifiziert werden,

vorhanden.

[0025] Und auch vorteilhafterweise sind modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver vorhanden, die mittels strahlenchemischer und/oder plasmachemischer Behandlung modifiziert sind.

[0026] Vorteilhaft ist es auch, wenn als modifiziertes Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver modifiziertes PTFE und/oder PFA und/oder FEP, vorteilhafterweise mittels strahlenchemischer und/oder plasmachemischer Behandlung modifiziertes PTFE und/oder PFA und/oder FEP vorhanden sind.

[0027] Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn die modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver Perfluorpolymercarbonsäurechlorid als Perfluorpolymercarbonsäurehalogenid und (Meth-)Acrylsäurechlorid als radikalisch gepfropftes (Meth-)Acrylsäurehalogenid aufweisen.

[0028] Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn die Oberfläche der Kunststoffe lokal oder mindestens teilweise, vorzugsweise im Wesentlichen vollständig oder vollständig mit modifiziertem Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver bedeckt und kovalent gekoppelt ist.

[0029] Und auch vorteilhaft ist es, wenn modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver mit Partikelgrößen im Bereich zwischen 60 - 80 nm bis 500 µm, vorzugsweise im Bereich von 200 nm bis 5 µm vorhanden sind.

[0030] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von modifizierten Kunststoff-Oberflächen mit Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulvern werden modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver, die reaktives Carbonsäurehalogenid und/oder über Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver gepfropftes (Meth-)Acrylsäurehalogenid mindestens im oberflächennahen Bereich der modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulverpartikel aufweisen, auf eine feste Oberfläche von Kunststoffen, die reaktive -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen mindestens an der Oberfläche aufweisen, bei Raumtemperatur aufgebracht und während und/oder nach dem Aufbringen der modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver wird eine reaktive Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung durchgeführt.

[0031] Vorteilhafterweise werden zur Pfropfung der modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver über Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale (Meth-)Acrylsäure-Monomere zugegeben, die nach der Pfropfreaktion und vor der reaktiven Umsetzung zu (Meth-)Acrylsäurehalogenid modifiziert werden.

[0032] Ebenfalls vorteilhafterweise werden als modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver modifiziertes PTFE- und/oder PFA- und/oder FEP-Pulver, vorteilhafterweise mittels strahlenchemischer und/oder plasmachemischer Behandlung modifiziertes PTFE- und/oder PFA- und/oder FEP-Pulver, eingesetzt.

[0033] Weiterhin vorteilhafterweise werden strahlenchemisch modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver eingesetzt, welche mit einer Strahlendosis von > 50 kGy und vorzugsweise \geq 100 kGy modifiziert sind, aufweisen.

[0034] Und auch vorteilhafterweise werden modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver eingesetzt, die in Gegenwart von Reaktanten und vorzugsweise unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch modifiziert sind.

[0035] Vorteilhaft ist es auch, wenn modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver mit Perfluorpolymercarbonsäurechlorid als Perfluorpolymercarbonsäurehalogenid und (Meth-)Acrylsäurechlorid als radikalisch gepfropftes (Meth-)Acrylsäurehalogenid eingesetzt werden.

[0036] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver eingesetzt werden, die Carbonsäurehalogenid-Gruppen und vorzugsweise Carbonsäurechlorid-Gruppen, in Konzentrationen von mindestens 5 mmol/kg Perfluorpolymer und vorzugsweise > 30 mmol/kg besitzen.

[0037] Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn als Kunststoffe polymere Verbindungen mit reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen eingesetzt werden,

und die an der -NH-Gruppe alkylierbar und/oder acylierbar sind.

[0038] Und auch vorteilhaft ist es, wenn als Kunststoffe polymere Verbindungen mit reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen eingesetzt werden, die vorteilhafterweise Polyamide, Polyesteramide, Polyetheramide, Polyetheresteramide, Polyamidamine, Polyamidimide, Polyurethane, Polyurethan-harnstoffe, Polyetherharnstoffe, Polyetheramidharnstoffe, Polyesterharnstoffe, Polyesteramidharnstoffe, Polyetheresterharnstoffe Polyetheresteramidharnstoffe jeweils mit -NH₂-Amino- und/oder -NHR-Amino-Gruppen (mit R = Alkyl, Alkylaryl und Aryl) und/oder -NH₂- und/oder -NHR*-Amid-Gruppen (mit R* = Alkyl und Alkylaryl) und/oder -OH-Gruppen sind und Mischungen davon oder mit anderen Polymeren sind.

[0039] Von Vorteil ist es auch, wenn bei Raumtemperatur, vorzugsweise bei 18 bis 25 °C die modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver auf die Kunststoffoberfläche aufgebracht werden.

[0040] Weiterhin von Vorteil ist es, wenn modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver auf eine feste Kunststoff-Oberfläche, die eine Temperatur bis 200 °C, vorzugsweise bis 150 °C aufweist, aufgebracht werden.

[0041] Ebenfalls von Vorteil ist es, wenn die reaktive Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung

- durch Druckbeanspruchung, wie Reiben und/oder Bürsten und/oder Ultraschall ohne oder mit Trägerkörpern aus Metall und/oder Keramik und/oder Kunststoff und/oder
- durch Beanspruchung durch beschleunigte Trägerkörper aus Metall und/oder Keramik und/oder Kunststoff,

realisiert wird, wobei die mechanische Beanspruchung während und/oder nach dem Aufbringen der strahlenchemisch und/oder plasmachemisch modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver auf die feste Kunststoff-Oberfläche realisiert wird.

[0042] Und auch von Vorteil ist es, wenn das Aufbringen der modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver vor der reaktiven Umsetzung unter mechanischen Beanspruchung realisiert und das modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver durch elektrostatische Adsorption auf der festen Kunststoff-Oberfläche positioniert wird.

[0043] Mit der vorliegenden Erfindung wird es erstmals möglich modifizierten Kunststoff-Oberflächen mit Perfluorpolymeren anzugeben, wodurch Kunststoff-Oberflächen, die für einen Einsatz unter tribologischen Bedingungen vorgesehen sind, deutlich

verbesserte Montageeigenschaften und/oder Gleitreibungseigenschaften aufweisen sowie einen sehr geringen Verschleiß. Ebenso wird es erstmals möglich, solche modifizierten Kunststoff-Oberflächen mit einem einfachen und kostengünstigen Verfahren herzustellen.

[0044] Erreicht wird dies durch modifizierte Kunststoff-Oberflächen mit Perfluorpolymeren, bei denen mindestens die an der Oberfläche von Kunststoffen vorhandenen reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen nach einer reaktiven Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung bei Raumtemperatur mit dem mindestens im oberflächennahen Bereich von modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulvern vorhandenen Perfluorpolymercarbonsäurehalogenid und/oder mit dem über Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver vorhandenen gepfropften (Meth-)Acrylsäurehalogenid und/oder (Meth-)Acrylsäure, die vor der reaktiven Umsetzung zu (Meth-)Acrylsäurehalogenid modifiziert ist, chemisch kovalent gekoppelt vorliegen.

[0045] Mit der erfindungsgemäßen Lösung werden modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver, die Carbonsäurehalogenide und/oder über Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver gepfropfte (Meth-)Acrylsäurehalogenide und/oder über Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver gepfropfte (Meth-)Acrylsäure, die nachträglich aber vor der reaktiven Umsetzung zu (Meth-)Acrylsäurehalogenid modifiziert wurde, mindestens an der Oberfläche der modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulverpartikel aufweisen, mit Kunststoff-Oberflächen, die reaktive -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen mindestens an der Oberfläche aufweisen, chemisch kovalent gekoppelt, wodurch die Kunststoff-Oberflächen, die für einen Einsatz unter tribologischen Bedingungen vorgesehen sind, deutlich verbesserte tribologische Eigenschaften aufweisen.

[0046] Unter Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikalen sollen im Rahmen dieser Erfindung alle Radikale von Perfluorpolymeren, insbesondere auch Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikale, verstanden werden, die entweder während der Herstellung der Perfluorpolymere entstanden sind und/oder während einer nachträglichen Modifizierung, wie beispielsweise einer strahlenchemischen und/oder plasmachemischen Modifizierung.

[0047] Als Kunststoffe sind vorteilhafterweise Form- und/oder Bauteile vorhanden, die polymere Verbindungen mit reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen sind.

[0048] Unter reaktiven -NH-Gruppen sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung primäre und sekundäre Amine und/oder alle aliphatischen Verbindungen mit Amid-, Harnstoff-, Urethan-, Allophanat-, Bi-

uret- und Sulfonamid-Gruppen, sowie auch Amid-, Harnstoff-, Urethan-, Allophanat- und Biuret- sowie Sulfonamid-Verbindungen, die mit Ammoniak und/oder einem primären aliphatischen Amin gebildet wurden und mindestens noch eine -NH₂- und/oder -NH-Gruppe besitzen, verstanden werden. Das heißt, unter Verbindungen mit reaktiven -NH-Gruppen werden alle jene Verbindungen und vor allem Polymere verstanden, die an der -NH-Gruppe alkylierbar sind und/oder mit Carbonsäurehalogenid reagieren.

[0049] Unter Kunststoffen mit -OH-Gruppen sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung all die Polymerverbindungen verstanden werden, die alkoholische, wie aliphatisch gebundene, und/oder phenolische, wie aromatisch gebundene, -OH-Gruppen besitzen, wobei die durch reaktive Umsetzung gebildeten Estergruppen mit Perfluoralkylcarbonsäurehalogeniden aufgrund der Carbonylaktivität eine geringere Hydrolysebeständigkeit als die mit (Meth-)Arylsäurehalogenid gebildeten Estergruppen besitzen. Deshalb werden für die reaktive Umsetzung unter Koppelung über kovalente Estergruppen von modifizierten Perfluorpolymeren auf Kunststoffoberflächen mit nur -OH-Gruppen bevorzugt die modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver mit zusätzlich gefropften (Meth-)Acrylsäurehalogeniden eingesetzt. In vielen Fällen besitzen die Kunststoffe auf der Oberfläche reaktive -NH-Gruppen und -OH-Gruppen oder nur reaktive -NH-Gruppen oder nur -OH-Gruppen, so dass der Fachmann mit seinem Fachwissen entscheiden kann, welche modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver er bevorzugt zur Oberflächenmodifizierung einsetzt - ob er die modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver mit nur Perfluoralkylcarbonsäurehalogenid und/oder ob er die modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver mit nur gefropftem (Meth-)Acrylsäurehalogenid oder ob er die modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver mit Perfluoralkylcarbonsäure-Gruppen und gefropftem (Meth-)Acrylsäurehalogenid oder ob er die modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver mit Perfluoralkylcarbonsäurehalogenid und gefropften (Meth-)Acrylsäurehalogenid für die reaktive Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung einsetzt, was er auch in wenigen Versuchen leicht testen kann, mit welchem Perfluorpolymermodifikat er die optimale Oberflächenmodifizierung erhält.

[0050] Solche polymeren Verbindungsklassen sind vorteilhafterweise Polyamide, Polyesteramide, Polyetheramide, Polyetheresteramide, Polyamidamine, Polyamidimide, Polyurethane, Polyurethanharnstoffe, Polyetherharnstoffe, Polyetheramidharnstoffe, Polyesterharnstoffe, Polyesteramidharnstoffe, Polyetheresterharnstoffe, Polyetheresteramidharnstoffe jeweils mit -NH₂-Amino- und/oder -NHR-Amino-Gruppen (mit R = Alkyl, Alkylaryl und Aryl) und/oder -NH₂- und/oder -NHR*-Amid-Gruppen (mit R* = Alkyl

und Alkylaryl) und/oder -OH-Gruppen und Mischungen davon oder mit anderen Polymeren.

[0051] Vorteilhafte polymere Verbindungen mit reaktiven -NH-Gruppen sind

- aliphatische und/oder teilaromatische Polyamide sowie Mischungen/Blends daraus und/oder Mischungen/Blends mit weiteren Polymeren, und/oder
- PUR-Gießharze, die auch -OH-Gruppen enthalten können, und/oder
- TPU (thermoplastische Polyurethane) und TPU-Mischungen/Blends, die auch -OH-Gruppen enthalten können, sowie Mischungen/Blends mit weiteren Polymeren, und/oder
- thermoplastische Polyesteramide und/oder Polyetheramide und/oder Polyetheresteramide (PEBA) mit aliphatisch substituierten -NH-Gruppen und Mischungen/Blends daraus, die auch -OH-Gruppen enthalten können, und Mischungen/Blends mit weiteren Polymeren, und/oder
- Duomere und speziell aus faserverstärkten Duomeren wie beispielsweise BMC (Bulk-Molding-Compound) oder SMC (Sheet-Molding-Compound) als Prepreg und/oder ausgehärtetes Material, die durch eine spezielle Modifizierung reaktive -NH-Gruppen an der Oberfläche besitzen und/oder
- Elastomere und/oder Thermoplaste und/oder Duomere oder Polymermischungen/Blends, die neben den reaktiven -NH-Gruppen noch -OH-Gruppen und/oder olefinisch ungesättigte Doppelbindungen besitzen.

[0052] Vorteilhafterweise sind modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver vorhanden, die mittels strahlenchemischer und/oder plasmachemischer Behandlung modifiziert worden sind.

[0053] Als modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver sind vorteilhafterweise mittels strahlenchemischer und/oder plasmachemischer Behandlung modifiziertes PTFE und/oder PFA und/oder FEP, deren oberflächennahe (durch Hydrolyse aus Perfluoralkylcarbonsäurefluorid entstandenen) Perfluoralkylcarbonsäure-Gruppen zu Carbonsäurehalogenid modifiziert wurden, und/oder vorteilhafterweise chemisch durch radikalische Pfropfung mit (Meth-)Acrylsäurehalogenid und/oder (Meth-)Acrylsäure, die zu (Meth-)Acrylsäurehalogenid modifiziert wurde, modifiziertes PTFE und/oder PFA und/oder FEP vorhanden.

[0054] Dabei ist es vorteilhaft, wenn die modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver Perfluorpolymercarbonsäurechlorid als Perfluorpolymercarbonsäurehalogenid und/oder (Meth-)Acrylsäurechlorid als radi-

kalisch gefropftes (Meth-)Acryl-säurehalogenid aufweisen.

[0055] Die erfindungsgemäße kovalente Kopplung erfolgt zwischen dem Perfluorpolymercarbonsäurehalogenid des modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulvers und/oder zwischen den an die Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver gefropften (Meth-)Acrylsäurehalogenid und/oder zwischen den an die Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver gefropfte (Meth-)Acrylsäure, die vor der reaktiven Umsetzung zu (Meth-)Acrylsäurehalogenid modifiziert ist, und den reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen mindestens auf der Oberfläche der Kunststoffe, so dass die Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver chemisch kovalent an die Kunststoff-Oberfläche gebunden und dadurch fixiert sind.

[0056] Dabei soll die Oberfläche der Kunststoffe mindestens teilweise oder lokal definiert, vorzugsweise im Wesentlichen vollständig oder vollständig mit modifiziertem Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver bedeckt und kovalent gekoppelt sein.

[0057] Als Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver liegen Pulver mit Partikelgrößen im Bereich zwischen 60 - 80 nm als untere Primärpartikelgröße von speziellen PTFE-Emulsionspolymeren, bis 500 µm als Agglomerate, insbesondere agglomerierte Perfluorpolymerpartikel, vorzugsweise im Bereich von 200 nm bis 5 µm vor.

[0058] Mit den erfindungsgemäß modifizierten Kunststoff-Oberflächen liegen Kunststoff-Formteile und/oder -bauteile vor, bei denen durch die unter mechanischer Beanspruchung aufgebracht und kovalent gekoppelten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver ein Perfluorpolymerfestschmierstoff auf der Kunststoff-Formteil- und/oder -bauteil-Oberfläche vorliegt, der dort chemisch gekoppelt und fixiert ist.

[0059] Damit sind bei tribologischen Anwendungen der Kunststoff-Formteile und/oder -bauteile deutlich verbesserte Montageeigenschaften und/oder Gleitreibungseigenschaften vorhanden, sowie ein sehr geringer Verschleiß, der auch zu einer höheren Lebensdauer der Kunststoff-Formteile und/oder -bauteile führt.

[0060] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver, die reaktives Carbonsäurehalogenid und/oder über Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver gefropftes (Meth-)Acrylsäurehalogenid mindestens im oberflächennahen Bereich der modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulverpartikel aufweisen, auf eine feste Oberfläche von Kunststoffen, die reaktive -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen mindestens an der Oberfläche aufweisen, bei

Raumtemperatur aufgebracht und während und/oder nach dem Aufbringen der modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver wird eine reaktive Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung durchgeführt.

[0061] Erfindungsgemäß können als Ausgangsstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen modifizierten Kunststoff-Oberflächen auch mit (Meth-)Acrylsäure-Monomeren gefropfte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver zugegeben werden, wobei die gefropfte (Meth-)Acrylsäure jedoch vor der reaktiven Umsetzung zu (Meth-)Acrylsäurehalogenid modifiziert wird und dann bei der reaktiven Umsetzung als über Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver gefropftes (Meth-)Acrylsäurehalogenid vorliegt. Insofern liegen vor der reaktiven Umsetzung immer Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver mit gefropftem (Meth-)Acrylsäurehalogenid vor.

[0062] Als modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver werden vorteilhafterweise chemisch durch radikalische Pfröpfung über Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale mit (Meth-)Acrylsäurehalogenid und/oder (Meth-)Acrylsäure, die nachträglich aber vor der reaktiven Umsetzung zu (Meth-)Acrylsäurehalogenid modifiziert wurde, und wobei die Pfröpfung von (Meth-)Acrylsäure(halogenid) auf Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver erfolgt ist, erzeugte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver eingesetzt. Diese Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale stammen aus dem Polymerisationsprozess der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver oder liegen nach der strahlenchemischen und/oder plasmachemischen Modifizierung von Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulvern vor. Vorteilhafterweise sind solche modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver modifiziertes PTFE- und/oder PFA- und/oder FEP-(Mikro-)Pulver und/oder vorteilhafterweise mittels strahlenchemischer und/oder plasmachemischer Behandlung modifiziertes PTFE- und/oder PFA- und/oder FEP-(Mikro-)Pulver, deren oberflächennahe Perfluorpolymercarbonsäure-Gruppen zu Perfluorpolymercarbonsäurehalogenid modifiziert wurden.

[0063] Als modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver, die reaktive Perfluorpolymercarbonsäurehalogenid und/oder über Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver gefropfte vorzugsweise (Meth-)Acrylsäurehalogenid mindestens an der Oberfläche der modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulverpartikel aufweisen, werden vorteilhafterweise strahlenchemisch modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver, die mit einer Strahlendosis von > 50 kGy und vorzugsweise ≥ 100 kGy modifiziert worden sind, eingesetzt.

[0064] Im Falle der strahlenchemischen Modifizierung der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver ist es weiter vorteilhaft, dies in Gegenwart von Reaktanten und vorzugsweise unter Sauerstoffeinfluss zu realisieren. Durch die strahlenchemische und/oder plasmache-

mische Behandlung der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver in Gegenwart von Sauerstoff werden Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale sowie funktionelle Gruppen generiert, wobei in Gegenwart von Sauerstoff bei der Behandlung die für Sauerstoff zugänglichen Perfluorpolymerperoxy-Radikale an der Perfluorpolymerpartikeloberfläche erzeugt werden.

[0065] Dabei ist es vorteilhaft, wenn als modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver Pulver mit Perfluorpolymercarbonsäurechlorid als Perfluorpolymercarbonsäurehalogenid und/oder (Meth-)Acrylsäurechlorid als radikalisch gepfropftes (Meth-)Acrylsäurehalogenid eingesetzt werden.

[0066] Insgesamt ist es sehr vorteilhaft, wenn die eingesetzten modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver Carbonsäurehalogenid-Gruppen und vorzugsweise Carbonsäurechlorid-Gruppen, in Konzentrationen von mindestens 5 mmol/kg Perfluorpolymer im oberflächennahen Bereich der Perfluorpolymerpartikel und vorzugsweise > 30 mmol/kg aufweisen.

[0067] Zur strahlenchemischen und/oder plasmachemischen Modifizierung können die Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver in reiner Form oder als Gemisch eingesetzt werden, wobei auch Regenerate/Recyclate eingesetzt werden können. Als vorteilhaft hat sich erwiesen, strahlenchemisch und/oder plasmachemisch modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver zu vermahlen, was aber nicht zwingend erforderlich ist. Die strahlenchemische und/oder plasmachemische Modifizierung der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver wird nach bekannten Verfahren durchgeführt, indem das Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver mit hochenergetischer elektromagnetischer Strahlung, wie Gammastrahlen und/oder Röntgenstrahlen, und/oder Teilchenstrahlung, wie Elektronenstrahlen, mit einer Strahlendosis von mindestens 50 kGy und vorteilhafterweise ≥ 100 kGy unter Inertgas oder vorzugsweise in Gegenwart von Reaktanten, wie beispielsweise (Luft-)Sauerstoff, bestrahlt wird, und so eine Konzentration von $> 5 \cdot 10^{16}$ Spin/ $g_{\text{Perfluorpolymer}}$ und vorzugsweise $> 10^{18}$ Spin/ $g_{\text{Perfluorpolymer}}$ an Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikalen im oberflächennahen Bereich der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulverpartikel für die mögliche anschließende radikalische Pfropfung von (Meth-)Acrylsäurehalogenid und/oder (Meth-)Acrylsäure, die nachträglich aber vor der reaktiven Umsetzung zu (Meth-)Acrylsäurehalogenid modifiziert wurde, und zur (direkten) Perfluorpolymerfunktionalisierung mit Perfluorpolymercarbonsäurefluorid- und Perfluorpolymercarbonsäure-Gruppen in Konzentrationen von mindestens 5 mmol/kg Perfluorpolymer der Perfluorpolymerpartikel und vorzugsweise > 30 mmol/kg im oberflächennahen Bereich erzeugt wird. Als technisch vorteilhaft hat sich die Bestrahlung von Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulvern mit Strahlendosen von 100 bis 2000 kGy erwiesen, wobei die generierten Radikalkonzentrationen stark abhängig von der jeweiligen Strahlenprozessführung und von der Art des eingesetzten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulvers ist. Andererseits können auch speziell polymerisierte und/oder plasmabehandelte Perfluorpolymer-(Mikro-)pulver mit einer Konzentration von $> 0,5 \cdot 10^{17}$ Spin/ $g_{\text{Perfluorpolymer}}$ an Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikalen im oberflächennahen Bereich der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulverpartikel aus dem Polymerisations- und/oder Plasmamodifizierungsprozess zur Funktionalisierung/Modifizierung durch Pfropfung mit (Meth-)Acrylsäure(halogenid) eingesetzt werden.

trationen stark abhängig von der jeweiligen Strahlenprozessführung und von der Art des eingesetzten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulvers ist. Andererseits können auch speziell polymerisierte und/oder plasmabehandelte Perfluorpolymer-(Mikro-)pulver mit einer Konzentration von $> 0,5 \cdot 10^{17}$ Spin/ $g_{\text{Perfluorpolymer}}$ an Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikalen im oberflächennahen Bereich der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulverpartikel aus dem Polymerisations- und/oder Plasmamodifizierungsprozess zur Funktionalisierung/Modifizierung durch Pfropfung mit (Meth-)Acrylsäure(halogenid) eingesetzt werden.

[0068] Als Kunststoffe werden erfindungsgemäß vorteilhafterweise polymere Verbindungen mit reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen auf der Kunststoff-Oberfläche eingesetzt, die vorteilhafterweise Polyamide, Polyesteramide, Polyetheramide, Polyetheresteramide, Polyamidamine, Polyamidimide, Polyurethane, Polyurethanharnstoffe, Polyetherharnstoffe, Polyesterharnstoffe, Polyetheresterharnstoffe jeweils mit reaktiven -NH₂- und/oder -NHR-Aminogruppen (mit R = Alkyl und/oder Aryl) und/oder -NH₂- und/oder -NHR-Amidgruppen (mit R = Alkyl) und/oder -OH-Gruppen sind, und Mischungen davon oder mit anderen Polymeren sind.

[0069] Ebenfalls vorteilhafterweise wird die reaktive Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung bei Raumtemperatur, vorzugsweise bei 18-25 °C, durchgeführt. Vorteilhafterweise kann auch das modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver auf eine feste Kunststoff-Oberfläche aufgebracht werden, die unter Beachtung der thermischen Beständigkeit und/oder der Wärmeformbeständigkeit eine Temperatur bis 200 °C, vorzugsweise 150 °C aufweist.

[0070] Von besonderer Bedeutung für die erfindungsgemäße Lösung ist, dass die reaktive Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung realisiert wird, was vorteilhafterweise

- durch Druckbeanspruchung, wie Reiben und/oder Bürsten und/oder Ultraschall ohne oder mit Trägerkörpern aus Metall und/oder Keramik und/oder Kunststoff und/oder
- durch Beanspruchung durch beschleunigte Trägerkörper aus Metall und/oder Keramik und/oder Kunststoff,

realisiert werden kann, wobei die mechanische Beanspruchung während und/oder nach dem Aufbringen entsprechend der vorliegenden reaktiven -NH- und/oder -OH-Kopplungsgruppe(n) auf der Kunststoff-Oberfläche mit Perfluorpolymercarbonsäurehalogenid- und/oder (Meth-)Acrylsäurehalogenid-modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver auf die feste Kunststoff-Oberfläche realisiert wird.

[0071] Durch das Aufbringen der modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver vor der reaktiven Umsetzung unter mechanischen Beanspruchung kann vorteilhafterweise das modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver durch elektrostatische Adsorption auf der festen Kunststoff-Oberfläche beispielsweise durch eine Maske lokal oder flächig positioniert werden.

[0072] Durch die erfindungsgemäße mechanische Beanspruchung der modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver während und/oder nach dem Aufbringen auf die feste Kunststoff-Oberfläche bei Raumtemperatur wird erst die chemische Kopplung zwischen der Kunststoffoberfläche und dem Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver erreicht. Die chemische Kopplung erfolgt über eine Reaktion der Carbonsäurehalogenidgruppen des modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulvers und/oder über die an die Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver gefropftes (Meth-)Acrylsäurehalogenid an die reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen der Kunststoffe unter Bildung kovalenter Bindungen, wodurch Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulverpartikel auf der Kunststoffoberfläche fixiert werden.

[0073] Dabei ist von Bedeutung und zu beachten, dass die bei der vorteilhafterweise strahlenchemischen und/oder plasmachemischen Behandlung der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver generierten Perfluorpolymercarbonsäurefluorid- und der durch Hydrolyse gebildeten Perfluorpolymercarbonsäure-Gruppen des modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulvers und/oder die Perfluorpolymer-(peroxy-)radikale der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver sich jedoch größtenteils nicht direkt auf der Perfluorpolymerpartikeloberfläche, sondern in den amorphen, zum Teil oberflächennahen Bereichen befinden, und durch Perfluorpolymerketten abgedeckt nicht frei zugänglich und dadurch sterisch an einer Reaktion gehindert sind.

Hinzu kommt, dass die durch strahlenchemische Modifizierung generierten reaktiven -COF-Gruppen im Kontakt mit (Luft-)Feuchtigkeit/Wassermolekülen sofort unter Abspaltung von Fluorwasserstoff zu wenig reaktiven Perfluorpolymer-COOH-Gruppen hydrolysieren. Die Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit erfolgt entsprechend der Zugänglichkeit der -COF-Gruppen für Wassermoleküle von der Oberfläche her in die Tiefe der Perfluorpolymer-Partikelrandzonen.

[0074] Demzufolge ist es auch erforderlich, dass vor Einsatz der modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver die Reaktivierung mindestens der oberflächlich nahen und durch mechanische Beanspruchung zugänglichen Perfluorpolymercarbonsäure-Gruppen zum Perfluorpolymercarbonsäurehalogenid und vorzugsweise zum Säurechlorid und/oder eine Aktivierung durch radikalische Pfropfung von (Meth-)Acrylsäurehalogenid und vorzugsweise (Meth-)Acrylsäurechlorid der Perfluorpolymer-Partikel und der Schutz

dieser Gruppen vor einer erneuten Hydrolyse, bevor die Kopplungsreaktion auf einer Formteil- oder Bauteiloberfläche mit zugänglichen reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen unter milden Bedingungen erfolgt ist, durchgeführt wird, um chemisch und technologisch diese erfindungsgemäßen modifizierten Kunststoff-Oberflächen herstellen zu können.

[0075] Dazu wird nach dem Aufbringen von strahlenchemisch modifiziertem und als Carbonsäurechlorid reaktiviertem und/oder als mit (Meth-)Acrylsäurechlorid gefropftem, aktiviertem Perfluorpolymer als Pulver oder als Dispersion, vorzugsweise in Form einer Paste, in einem inerten Medium (Lösemittel/Dispersionsmittel/Öl) unter einer mechanischen Beanspruchung eine chemische Kopplung auf der Formteil- oder Bauteiloberfläche aus Kunststoff mit reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen realisiert. Die chemische Kopplung erfolgt über eine Reaktion des in Oberflächennähe befindlichen reaktiven Perfluorpolymercarbonsäurehalogenids und/oder des gefropften (Meth-)Acrylsäurehalogenids mit reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen an der Kunststoff-Oberfläche unter Bildung kovalenter Bindungen, wodurch Perfluorpolymerpartikel auf der Kunststoffoberfläche fixiert werden

[0076] Mit der erfindungsgemäßen Lösung kann erstmalig der bekannte Nachteil des Standes der Technik, dass nur ein geringer Anteil an Carbonsäuregruppen an der Partikeloberfläche für die Titration zugänglich ist, das heißt, diese -COOH-Gruppen an der Partikeloberfläche hydrolysieren besonders schnell [Macromol. Mater. Eng. 2008, 293, 538-542], und dass nur eine sehr niedrige oberflächennahe Konzentration an Carbonsäuregruppen vorliegt, beseitigt werden. Die Ursache für diese Nachteile ist, dass die funktionellen Gruppen in den amorphen Bereichen an der Oberfläche und im oberflächennahen Bereich größtenteils durch Perfluoralkylketten der Perfluorpolymere abgeschirmt und somit für die Titration oder Reaktionen nicht zugänglich sind.

[0077] Durch die erfindungsgemäß erforderliche mechanische Beanspruchung werden die Perfluorpolymerketten der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulverpartikel-Oberfläche bewegt und dadurch werden funktionelle Gruppen in Form des Perfluorpolymerhalogenid und/oder (Meth-)Acrylsäurehalogenid, die bisher durch die Perfluorpolymerketten abgedeckt waren, freigelegt und können im direkten Kontakt mit den reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen der Kunststoff-Oberfläche unter Bildung kovalenter Bindungen reagieren, was nur bei direktem Kontakt zwischen dem Perfluorpolymercarbonsäurehalogenid und/oder dem gefropften (Meth-)Acrylsäurehalogenid mit den reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen erfolgen kann, und somit wird die bedeutend stärkere und feste kovalente Kopplung des Pulvers auf der Kunststoff-Oberfläche realisiert.

[0078] Es ist auch vorteilhaft, wenn die modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver nach dem Aufbringen durch beispielsweise elektrostatische Adsorption auf der festen Kunststoff-Oberfläche nur lokal an den Stellen positioniert werden, die später tribologisch beansprucht werden sollen.

Dadurch ist auch eine Bewegung der Kunststoff-Oberfläche, das heißt in Form von Form- und -Bauteilen vor der mechanischen Beanspruchung möglich und das Pulver kann seine Position auf der Oberfläche nicht oder nicht wesentlich verändern, da es elektrostatisch fixiert ist.

[0079] Für den Fall, dass die modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver in einem inerten Medium auf die Kunststoffoberfläche aufgebracht werden, können als inertes Medium alle inerten Flüssigkeiten, die zu keiner Veränderung der Carbonsäurehalogenid-Gruppen führen, wie beispielsweise Benzin, Toluol, Xylol, Polyester-Öl, PAO-Öl, Mineralöl, Siliconöl, PFPE (Perfluorpolyether-Öl) oder Gemische davon eingesetzt werden, wobei es vorteilhaft ist, konzentrierte Dispersionen oder besser noch Pasten einzusetzen, und wobei zwar Ether- und halogenierte Lösemittel sowie Amid-Lösemittel wie beispielsweise trockenes DMF, NMP, Dimethylacetamid, Diethylether usw. verwendet werden können, jedoch aus den, dem Fachmann bekannten, unterschiedlichen Gründen wie Brandschutz, Ex-Schutz, Toxizität usw. nicht zu empfehlen sind.

[0080] Erfindungsgemäß von Bedeutung ist weiter, dass die reaktive Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung stattfindet, die vorteilhafterweise

- eine Druckbeanspruchung, wie Reiben und/oder Bürsten und/oder Ultraschall ohne oder mit Trägerkörpern aus Metall und/oder Keramik und/oder Kunststoff und/oder

- eine Beanspruchung durch beschleunigte Trägerkörper aus Metall und/oder Keramik und/oder Kunststoff, wobei das modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver auf der Kunststoff-Oberfläche vorher positioniert ist und/oder zusammen mit den beschleunigten Trägerkörpern und/oder auf der Trägerkörper-Oberfläche beispielsweise elektrostatisch adsorbiert vorliegend eingesetzt wird,

sein kann.

[0081] Im Gegensatz zum Stand der Technik in DE 100 42 566 A1, bei dem zur Passivierung unter anderem perfluorierte polymere Verbindungen mit mindestens einer Funktionalität unter Anwendung von erhöhtem Druck und Temperatur aufgebracht und fixiert werden, ist es erfindungsgemäß notwendig, dass durch eine mechanische Beanspruchung die Perfluorpolymerpartikel-Agglomerate und folgend

die oberflächennahen Bereiche der einzelnen Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulverpartikel aufbrechen, wodurch das Freilegen des Perfluorpolymercarbonsäurehalogenids und/oder des gefropften (Meth-)Acrylsäurehalogenids erreicht wird, und wodurch dann die reaktive Umsetzung und Kopplung in ausreichendem Maße stattfinden kann.

[0082] Die mechanische Beanspruchung wird beispielsweise durch Verfahren wie

- Reiben des reinen modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulvers mittels Gegenkörper auf der Kunststoff-Oberfläche und/oder

- Reiben in Kombination mit Trägerkörpern aus Metall und/oder Keramik und/oder Kunststoff zusammen mit modifiziertem Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver und/oder

- Reiben in Kombination mit Trägerkörpern aus Metall und/oder Keramik und/oder Kunststoff, auf deren Oberfläche modifiziertes Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver mittels Ladungen/elektrostatisch adsorbiert vorliegt, und/oder

- Bürsten des modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulvers auf der Kunststoff-Oberfläche und/oder

- Bürsten des modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulvers in Kombination mit Trägerkörpern aus Metall und/oder Keramik und/oder Kunststoff und/oder

- Ultraschall(schwingungen), indem die Sonotrode direkt als Gegenkörper modifiziertes Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver auf der Kunststoff-Oberfläche flächig oder lokal einreibt und/oder

- Ultraschall(schwingungen), indem die Sonotrode als Gegenkörper modifiziertes Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver in Kombination mit Trägerkörpern aus Metall und/oder Keramik und/oder Kunststoff auf der Kunststoff-Oberfläche flächig oder lokal einreibt und/oder

- Ultraschall(schwingungen), indem die Sonotrode einen Behälter anregt, in dem Kunststoffbauteile/-formteile zusammen mit modifiziertem Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver und (Träger-)Körpern aus Metall und/oder Keramik und/oder Kunststoff, vorzugsweise in Form von Kugeln, platziert sind, und/oder

- Modifizierung in einer Schwingmühle, in der die Kunststoffbauteile/-formteile zusammen mit modifiziertem Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver und (Träger-)Körpern aus Metall und/oder Keramik und/oder Kunststoff, vorzugsweise in Form von Kugeln, platziert sind, und/oder

- Modifizierung in einem Rüttler/Vibrator, in der die Kunststoffbauteile/-formteile zusammen mit modifiziertem Perfluorpolymer-(Mikro-)Pul-

ver und (Träger-)Körpern aus Metall und/oder Keramik und/oder Kunststoff, vorzugsweise in Form von Kugeln, platziert sind, und/oder

- Modifizierung in einem Taumeltrockner, in dem die Kunststoffbauteile/-formteile zusammen mit modifiziertem Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver und (Trägerkörpern aus Metall und/oder Keramik und/oder Kunststoff, vorzugsweise in Form von Kugeln, platziert sind, und/oder

- beschleunigte Trägerkörper aus Metall oder Keramik oder Glas oder Kunststoff, auf deren Oberfläche das modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver mittels Ladungen/elektrostatisch adsorbiert vorliegt und die mittels Druckluft [beispielsweise www.kst-hagen.de, Kugelstrahltechnik GmbH Hagen] oder durch einen Twister [www.twister-sand-strahl-anlage.de, BMF GmbH, Chemnitz] in Form eines modifizierten/abgewandelten (Sand-)Strahlverfahrens beschleunigt auf die Kunststoff-Oberfläche geschleudert werden, und/oder

- beschleunigte Trägerkörper aus Metall oder Keramik oder Kunststoff, die zusammen mit dem modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver und die mittels Druckluft in Form eines modifizierten/abgewandelten Sandstrahlverfahrens beschleunigt auf die Kunststoff-Oberfläche geschleudert werden, und/oder

- beschleunigte Trägerkörper aus Metall oder Keramik oder Kunststoff, auf deren Oberfläche das modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver mittels Ladungen/elektrostatisch adsorbiert vorliegt und im Fall von magnetischen Trägermaterialien elektromagnetisch beschleunigt auf die Kunststoff-Oberfläche geschleudert werden, und/oder

- beschleunigte Trägerkörper aus Metall oder Keramik oder Kunststoff, die zusammen mit dem modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver und im Fall von magnetischen Trägermaterialien elektromagnetisch beschleunigt auf die Kunststoff-Oberfläche geschleudert werden,

realisiert.

Dabei wird vorzugsweise unter trockenen Bedingungen die mechanische Beanspruchung realisiert, das heißt, dass die Oberflächen der Reibkomponenten und/oder der Trägerkörper sowie die zu modifizierende Kunststoff-Oberfläche in einem trockenen Zustand eingesetzt werden.

[0083] Die einzelnen Verfahrensformen der mechanischen Beanspruchung können einzeln oder sofern technisch machbar auch kombiniert zur Modifizierung der Kunststoff-Oberflächen eingesetzt werden. Weiterhin ist der Einsatz als Einzelverfahren oder als kombiniertes Verfahren auch davon abhängig, ob eine Kunststoff-Oberfläche nur lokal oder flächig modi-

fiziert werden soll, was der Fachmann leicht entscheiden und in wenigen Versuchen testen kann.

[0084] Unter mechanischer, also auch tribologischer Beanspruchung während der Modifizierung der Kunststoff-Oberflächen und/oder im Anwendungsfall werden die chemisch gekoppelten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulverpartikel weiter zerrieben, wobei die Teilstücke in unmittelbarer Nähe oder anderer Stelle unter mechanischer Beanspruchung, insbesondere Reibung, wieder mit freien reaktiven Gruppen verbunden werden können und somit an der Kunststoff-Oberfläche fixiert werden, und so eine weitere Zer- und Verteilung auf der gewünschten Kunststoff-Oberfläche oder einem Teilbereich davon sich einstellt und/oder erreicht wird.

Andererseits ist es von Vorteil, wenn schon bei der Herstellung der modifizierten Kunststoff-Oberflächen unter den erfindungsgemäßen Herstellungsbedingungen eine möglichst vollständige, optimale Belegung mit gekoppelten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulverpartikeln realisiert wird.

[0085] Vorteilhaft wird eine weitere Zer- und Verteilung auf der Kunststoff-Oberfläche durch in inerten Medien dispergierte, (re-)aktivierte Perfluorpolymerpartikel beispielsweise in PAO und/oder Mineralöl und/oder Esteröl und/oder Siliconöl oder PFPE (Perfluorpolyether-Öl) erreicht. Andererseits ist es von Vorteil, wenn schon bei der Herstellung bei entsprechenden Modifizierungsbedingungen eine optimale Belegung fixierter Perfluorpolymerpartikel realisiert wird.

[0086] Bei der Modifizierung von Kunststoffoberflächen mit den in inerten Medien dispergierten und (re-)aktivierten Perfluorpolymerpartikel kann nach der Modifizierung und Kopplung/Fixierung von Perfluorpolymerpartikeln das inerte Medium mit den restlichen ungebundenen Perfluorpolymerpartikeln beispielsweise durch Waschen wieder entfernt werden oder es soll auf der modifizierten Kunststoff-Oberfläche verbleiben, was der Fachmann jeweils entsprechend der Einsatzgebiete entscheidet.

[0087] Für die tribologische Modifizierung der gesamten Kunststoff-Oberfläche oder nur lokal, das heißt begrenzt von Teilen der Oberfläche von Form- oder Bauteilen, die reaktive -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen an der Oberfläche besitzen, werden folgende Kunststoffe eingesetzt:

-für Formteile aus aliphatischen und/oder teilaromatischen Polyamiden sowie Mischungen/Blends daraus und mit weiteren Polymeren,

-für Form- und Bauteile aus duromeren PUR-Gießharzen

-für Form- und Bauteile aus TPU (thermoelastische Polyurethane) und TPU-Mischungen/

Blends sowie Mischungen/Blends mit weiteren Polymeren

-für Form- und Bauteile aus thermoplastischen Polyesteramiden und/oder Polyetheramiden und/oder Polyetheresteramiden (PEBA) und Mischungen/Blends daraus und mit weiteren Polymeren

-für Form- und Bauteile aus Duromer und speziell aus faserverstärkten Duromeren wie beispielsweise BMC (Bulk-Molding-Compound) oder SMC (Sheet-Molding-Compound) als Prepreg und/oder ausgehärtetes Material, vorteilhafterweise auf der Basis von Epoxidharz ohne oder mit einer Nachmodifizierung an der Oberfläche, beispielsweise mit Ammoniak und/oder (Poly-)Amin,

-für Form- und Bauteile, die als Polymer oder Polymermischung/Blend neben den reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen noch olefinisch ungesättigte Doppelbindungen besitzen, die zusätzlich in einer Modifizierungsreaktion an der Oberfläche, beispielsweise durch Chlorhydrinbildung oder Epoxidierung, und gegebenenfalls durch eine weitere Reaktion anschließend noch mit Ammoniak und/oder (Poly-)Amin, weitermodifiziert werden,

-für Form- und Bauteile, die als Polymer oder Polymermischung/Blend olefinisch ungesättigte Doppelbindungen besitzen, die über eine Modifizierungsreaktion an der Oberfläche, beispielsweise durch Chlorhydrinbildung oder Epoxidierung, und gegebenenfalls durch eine weitere Reaktion anschließend noch mit Ammoniak und/oder (Poly-)Amin weitermodifiziert werden.

[0088] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten Form- und Bauteilen über gekoppelte(s) Perfluorpolymer(e) ist eine vorherige Bulkmodifizierung mit Perfluorpolymer, wie im Stand der Technik beschrieben, nicht notwendig und auch in vielen Fällen nicht empfehlenswert, da das Perfluorpolymer in den Anwendungsfällen an der Oberfläche wirksam werden soll und nicht erst nach einem Einlaufverschleiß die tribologischen Eigenschaften entfalten soll. Andererseits können aber auch solche bulkmodifizierten Produkte für diese Oberflächenmodifizierung eingesetzt werden. Bei Form- oder Bauteilen aus „weichen“ Materialien insgesamt oder nur lokal an den tribologisch beanspruchten Zonen ohne die erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierung behindern Stick-Slip-Effekte in Form des „Radiergummieffektes“ der Elaste/Gummi/TPE-/TPU-Materialien die Ausbildung einer tribologisch wirksamen Schicht auf dem Gegenkörper. Diese Nachteile zeigen Materialien nicht, die an der Oberfläche mit chemisch gekoppelten Perfluorpolymermaterialien modifiziert wurden, da der Festschmierstoff seine Wirkung ohne Einlaufverschleiß direkt im

Kontakt mit dem Gegenkörper ausüben kann. Bei Zusatz oder in Gegenwart von Ölen oder Fetten hat sich ferner gezeigt, dass die gekoppelten Perfluorpolymerpartikel zusätzlich in gewissem Maße als Ölspeicher fungieren, was die tribologischen Eigenschaften vor allem beim Einlaufverhalten oder unter Notlaufbedingungen wesentlich verbessert. Als vorteilhaft haben sich solche oberflächenmodifizierten Form- und Bauteile durch ein leichteres Gleiten auch unter Montagebedingungen erwiesen.

[0089] In der vorzugsweise strahlenchemischen Modifizierung von Perfluorpolymeren zu modifizierten Perfluorpolymer-Mikropulvern entstehen funktionelle Gruppen und Radikale, wobei die oberflächennahen, (re-)aktivierten Gruppen überraschenderweise erst zur Kopplung mit Polymeren mit reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen in einer reaktiven Umsetzung an der Kunststoff-Oberfläche von Form- und Bauteilen befähigt sind, wenn die oberflächennahen, durch Hydrolyse aus den Perfluorpolymercarbonsäurefluorid-Gruppen entstandenen, unter erfindungsgemäßen Bedingungen nicht-reaktiven Perfluorpolymercarbonsäure-Gruppen wieder zu Perfluorpolymercarbonsäurehalogenid reaktiviert wurden und/oder (Meth-)Acrylsäurehalogenid und/oder (Meth-)Acrylsäure-Monomere, die anschließend nach der Pfropfung zum (Meth-)Acrylsäurehalogenid aktiviert werden, in einer radikalischen Pfropfreaktion über Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale an das Perfluorpolymer gekoppelt sind, und eine mechanische Beanspruchung erfolgt, bei der auf die Oberflächenschicht der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulverpartikel eine Scherwirkung zum Freilegen des sterisch gehinderten Carbonsäurehalogenids und vorzugsweise der Carbonsäurechlorid(-COCl)-Gruppen ausgeübt werden muss. Mit einer Plasmabehandlung können analog oberflächlich funktionelle Gruppen erzeugt und für diese Kopplungsreaktion eingesetzt werden.

So konnte nach dem erfindungsgemäßen Verfahren über REM, EDX und ATR-Spektroskopie nach der Oberflächenbehandlung durch Reiben und nach der Reinigung von ungebundenem Perfluorpolymer für Formteile (Platten) beispielsweise aus PA6, PA66/GF30 sowie PEBA (TPE-A, Polyether-Block-Amid) und PU (Polyurethan) als TPU-Platte, als Polyurethan-Lackschicht sowie als Polyurethan-Gießharz-Platte chemisch fixiertes Perfluorpolymer auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Ohne das Reiben wurde keine Kopplung und Fixierung festgestellt. Die Kopplung und Fixierung war bei der Behandlung bei Raumtemperatur und auch mit auf 100 °C vorgewärmten Platten/Substrat-/Formteiloberflächen nachweisbar.

Die erfindungsgemäße Kopplung und Fixierung der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver auf der Formteiloberfläche führt zur Verbesserung der Gleitreibungseigenschaften sowie zur Erhöhung der Verschleißfes-

tigkeit im Vergleich zu den unmodifizierten Oberflächen im Klötzchen/Ring-Versuch.

Zur weiteren Verbesserung der Verschleißfestigkeit ist es vorteilhaft, die chemisch gekoppelten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulverpartikel gleichzeitig als Speichermedium für Öle und Fette sowie das Perfluorpolyetheröl PFPE zu nutzen. Da das PFPE mit den Polymermatrices unverträglich ist, löst es sich auch nicht in herkömmlichen Ölen, Fetten und Lösemitteln. Mit PFPE nachbehandelte erfindungsgemäße, mit Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver modifizierte Formteil- und Bauteiloberflächen zeigen niedrige Reibungskoeffizienten und eine erhöhte Verschleißfestigkeit. Wird Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver mit -COCl-Gruppen, das mit PFPE zu einer Paste verarbeitet wurde, unter mechanischer Beanspruchung zur Oberflächenmodifizierung eingesetzt, so werden ähnliche tribologische Eigenschaften erhalten.

[0090] Erfindungsgemäß hergestellt werden die mit Perfluorpolymer modifizierten Kunststoff-Oberflächen, nachdem beispielsweise ein PFA-Emulsionspolymerisat (3M/Dyneon) mit 500 kGy elektronenbestrahlt oder ein PTFE-Emulsionspolymerisat (TF 2025, 3M/Dyneon) in Gegenwart von Luft mit 750 kGy Gamma-bestrahlt im erfindungsgemäßen Verfahren zur Oberflächenmodifizierung eingesetzt werden. Während der Bestrahlung unter Abbau zu Mikropulver werden funktionelle Gruppen in Form der -COF-Gruppen, die vor allem im oberflächennahen Bereich der Mikropulverpartikel zu -COOH-Gruppen hydrolysieren, und Radikale erzeugt. Da die in den amorphen Bereichen weiter innen liegenden und schwer zugänglichen -COF-Gruppen nicht für die erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierung geeignet sind, müssen die Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver erst (re-)aktiviert werden, um sie für die Kopplung mit reaktiven -NH-Oberflächengruppen und/oder -OH-Oberflächengruppen der Form- und Bauteile, das heißt, zur erfindungsgemäßen Oberflächenmodifizierung einsetzen zu können.

Somit können erst mit (re-)aktiviertem Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver gezielt über eine Kopplung chemisch mit Perfluorpolymer modifizierte Oberflächen entstehen. Eine derartige Oberflächenmodifizierung von Perfluorpolymer auf Polymeroberflächen wurde vor der Erfindung noch nicht realisiert oder beschrieben.

[0091] Durch die Oberflächenkopplung weisen die Form- und Bauteile im Vergleich zu den mit Perfluorpolymer bulkmodifizierten Materialien bessere mechanische Eigenschaften hinsichtlich der Druck- und Zugfestigkeit sowie der Steifigkeit auf, da das Matrixgefüge nicht verändert wird, und wesentlich bessere tribologische (Oberflächen-)Eigenschaften. Diese Produkte sind vor allem von Interesse für Gleitreibungsprozesse. Durch die Kopplung von Perfluorpolymer auf der Form- und Bauteiloberfläche wird durch die Anbindung eine Verbesserung der Ver-

schleißfestigkeit erreicht, da das Perfluorpolymer-Korn nicht durch mechanische Beanspruchung (vollständig) weggerieben werden kann.

[0092] Mit der chemischen Kopplung von Perfluorpolymer an der Form- und Bauteiloberfläche werden Produkte erhalten, die niedrige Gleitreibungskoeffizienten und verbesserte Verschleißfestigkeiten, d. h. eine erhöhte Lebensdauer in den Anwendungen aufweisen. Dies kann für dynamische Dichtungssysteme mit tribologisch ausgerüsteten Oberflächen(bereichen) für eine höhere Lebensdauer ebenso wie im KFZ-Bereich gegen die unerwünschten Stick-Slip-Erscheinungen in Form von Quietsch- und/oder Knargeräuschen angewandt werden. Im Maschinenbau allgemein können Bauteile wie beispielsweise Gleitflächen, Lagerschalen, Lagerkäfige, Gleitblöcke, Wischer etc. oberflächenmodifiziert und so mit tribologisch optimierten Oberflächen ausgerüstet werden. Analog können bewegte oder bewegliche Teile wie beispielsweise Wellen, Zahnräder (in Steuer- oder Stellgetrieben) und Zahnriemen (als Stell-/Steuertriebe oder als Treibriemen) aus Kunststoff oder faserverstärktem Kunststoff, die auf der tribologisch beanspruchten Oberfläche eine Polyamid- oder Polyurethan-Schicht besitzen, mit diesem erfindungsgemäßen Verfahren oberflächenmodifiziert, das heißt, tribologisch ausgerüstet werden. Dies kann schon in der Fertigung erfolgen oder kann nachträglich realisiert werden, indem auf diese Oberfläche dünn und gut verteilt eine (re-)aktivierte Perfluorpolymer-Paste beispielsweise aus strahlenchemisch modifiziertem, (re-)aktiviertem PFA in PAO aufgetragen wird, wobei im Betrieb dann unter Reibung eine tribologisch modifizierte Bauteiloberfläche mit verbesserten Gleitreibungseigenschaften und geringerem Verschleiß gebildet/erzeugt wird. Vielfach werden bisher hierfür Gleitlacke als Montagehilfsmittel oder für tribologische Einlaufprozesse aufgetragen, die jedoch meist schon nach kurzer Zeit ihre Wirkung verlieren.

[0093] Es wird ein hoher und stabiler Bedeckungsgrad erreicht, der nach dem Stand der Technik nur mit Pressen/Druck sowie Pressen/Druck und Temperatur nicht realisierbar ist. Es können nur lokal begrenzt oder auch flächig, definiert tribologisch ausgerüstete Oberflächen auf Form- und Bauteilen erzeugt werden, die einen niedrigen Gleitreibungskoeffizienten und eine höhere Verschleißfestigkeit im Vergleich zu unbehandelten Oberflächen aufweisen. Die Oberflächenmodifizierung wird vorzugsweise nachgelagert, das heißt, nach der Formgebung im kalten Zustand durchgeführt.

[0094] Mit dieser Erfindung können Kunststoffteile an der Oberfläche tribologisch ausgerüstet werden, so dass unerwünschte Stick-Slip-Erscheinungen beseitigt und/oder eine Energieeinsparung durch den niedrigeren Reibungskoeffizienten sowie eine höhere Verschleißfestigkeit erreicht werden können. Auch

ist im Vergleich zu den bulkmodifizierten Materialien kein Einlaufverschleiß notwendig, um die tribologischen Gleitreibungseigenschaften zu erreichen.

[0095] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0096] (Re-)Aktivierung der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver:

(I) 25 g Zonyl MP 1100 (DuPont, geliefert als strahlenchemisch modifiziertes PTFE-Mikropulver, mit ca. 500 kGy bestrahlt) werden in einem 250 ml Rundkolben mit 5 ml Thionylchlorid versetzt und 6 Stunden mittels Vakuumrotationsverdampfer ohne Anlegen von Vakuum bei einer Wasserbadtemperatur von 50 °C in Bewegung gehalten. Unter gleichzeitiger Beseitigung von adsorbierten Feuchtigkeitsspuren im Pulver werden die oberflächennahen Carbonsäuregruppen des PTFE-Mikropulvers in Carbonylfluorid-Gruppen umgewandelt. Nach dem Abkühlen wird der Rundkolben abgenommen, luftdicht mittels Stopfen verschlossen und noch 1 Woche gelagert.

Das nicht umgesetzte Thionylchlorid wird mittels Vakuumrotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von 50 °C und Anlegen von Vakuum entfernt.

Das reaktivierte PTFE-Mikropulver wird im Rundkolben dicht verschlossen aufbewahrt → PTFE-1

(II) 25 g PFA-Pulver werden in PE-Tüten eingeschweißt mit 500 kGy elektronenbestrahlt und anschließend wie in (I) reaktiviert → PFA-1

(III) 25 g Algoflon L 620 (Solvay Solexis, modifiziertes PTFE-Mikropulver) werden wie in DE 10 2006 041 511 A1 beschrieben mit Acrylsäurechlorid aktiviert → PTFE-2

(IV) 25 g PFA-Pulver werden in PE-Tüten eingeschweißt mit 750 kGy elektronenbestrahlt und anschließend wie in DE 10 2006 041 511 A1 beschrieben mit Acrylsäurechlorid aktiviert und danach noch wie in (I) reaktiviert → PFA-2

(V) 25 g Zonyl MP 1100 (DuPont, geliefert als strahlenchemisch modifiziertes PTFE-Mikropulver, mit ca. 500 kGy bestrahlt) werden in einem 250 ml 3-Halskolben mit Zahnscheibenrührer und Rückflusskühler mit 5 ml Thionylchlorid in 150 ml n-Hexan und 10 ml PAO-8 (Lehmann & Voss & Co. KG, Hamburg) versetzt. Die Dispersion wird 6 Stunden bei einer Wasserbadtemperatur von 50 °C intensiv gerührt. Unter gleichzeitiger Beseitigung von adsorbierten Feuchtigkeitsspuren im Pulver werden die oberflächennahen Carbonsäure-Gruppen des PTFE-Mikropulvers in Carbonsäurechlorid-Gruppen umgewandelt. Nach Abkühlen wird die Dispersion in einen Rundkolben überführt. Das nicht um-

gesetzte Thionylchlorid wird gemeinsam mit dem n-Hexan mittels Vakuumrotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von 50 °C und Anlegen von Vakuum entfernt.

Das reaktivierte PTFE-Mikropulver liegt mit dem PAO-8 als eine Art pastöse Masse vor und wird im Rundkolben dicht verschlossen aufbewahrt → PTFE-3

Vergleichsbeispiel 1:

[0097] Auf eine Stahlplatte von 60 mm x 60 mm wird eine TPU-Platte mit 50 mm x 50 mm und einer Dicke von 2 mm positioniert und mit einer dünnen Schicht PTFE-Pulver Zonyl MP 1100 (DuPont, elektronenbestrahlt mit ca. 500 kGy, deren oberflächennahe Schicht durch Hydrolyse nur -COOH-Gruppen und keine -COF-Gruppen enthält) belegt. Darauf wird eine Stahlplatte von 60 mm x 60 mm gelegt. Auf diese Stahlplatte wird eine vulkanisierte NBR-Platte mit 50 mm x 50 mm und einer Dicke von 2 mm gelegt, worauf wieder eine Stahlplatte von 60 mm x 60 mm gelegt wird. Dieses Paket wird in einer Presse mit einem Stempeldurchmesser von 120 mm eingelegt und bei Raumtemperatur mit 100 kN beaufschlagt. Nach 30 Minuten wird entspannt und das Paket entnommen. Die TPU-Platte, die mit PTFE-Pulver belegt war, wird entnommen und mit Ethanol gründlich unter leichtem Bürsten mit einem Pinsel gewaschen. Nach dem Trocknen der Platte fühlt sich die Oberfläche wie die des Ausgangsmaterials an. Von der Oberfläche perlt das Wasser nicht ab sondern fließt wie beim Ausgangsmaterial langsam herunter.

Im REM-Bild ist flächig kein PTFE und im EDX-Bild ist kein Fluor nachweisbar, das heißt, dass nur unter Druck und ohne (Re-)Aktivierung des PTFE keine Oberflächenmodifizierung erfolgt ist.

Tribologische Untersuchungen im Klötzchen/Ring-Test haben gezeigt, dass Stick-Slip-Erscheinungen auftreten und keine Unterschiede zum Ausgangsmaterial in den Gleitreibungseigenschaften auftreten.

Vergleichsbeispiel 2:

[0098] Auf eine Stahlplatte von 60 mm x 60 mm wird eine TPU-Platte mit 50 mm x 50 mm und einer Dicke von 2 mm positioniert und mit einer dünnen Schicht PTFE-Pulver Zonyl MP 1100 (DuPont, elektronenbestrahlt mit ca. 500 kGy, deren oberflächennahe Schicht durch Hydrolyse nur -COOH-Gruppen und keine -COF-Gruppen enthält) belegt. Darauf wird eine Stahlplatte von 60 mm x 60 mm gelegt. Auf diese Stahlplatte wird wieder eine vulkanisierte NBR-Platte mit 50 mm x 50 mm und einer Dicke von 2 mm gelegt, worauf wieder eine Stahlplatte von 60 mm x 60 mm gelegt wird. Dieses Paket wird in einer Presse mit einem Stempeldurchmesser von 120 mm eingelegt und bei einer Temperatur von 100 °C mit 100 kN beaufschlagt. Nach 30 Minuten wird entspannt und das Paket entnommen. Die TPU-Platte, die mit PT-

FE-Pulver belegt war, wird entnommen und mit Ethanol gründlich unter leichtem Bürsten mit einem Pinsel gewaschen. Nach dem Trocknen der Platte fühlt sich die Oberfläche wie die des Ausgangsmaterials an. Die Ergebnisse sind analog zum Vergleichsbeispiel 1, das heißt, dass nur unter Druck und Temperatur und ohne (Re-)Aktivierung des PTFE keine Oberflächenmodifizierung erfolgt ist und auch keine Unterschiede zum Ausgangsmaterial in den Gleitreibungseigenschaften auftreten.

Vergleichsbeispiel 3:

[0099] Auf eine Stahlplatte von 60 mm × 60 mm wird eine vulkanisierte TPU-Platte mit 50 mm × 50 mm und einer Dicke von 2 mm positioniert und mit einer dünnen Schicht PTFE-Pulver (TF9205, 3M/Dyneon, unbestrahlt, thermomechanisch abgebaut, ohne funktionelle Gruppen und Radikale) belegt. Darauf wird eine Stahlplatte von 60 mm × 60 mm gelegt. Auf diese Stahlplatte wird wieder eine vulkanisierte NBR-Platte mit 50 mm × 50 mm und einer Dicke von 2 mm gelegt, worauf wieder eine Stahlplatte von 60 mm × 60 mm gelegt wird. Dieses Paket wird in einer Presse mit einem Stempeldurchmesser von 120 mm eingelegt und bei einer Temperatur von 120 °C mit 100 kN beaufschlagt. An die mittlere Platte wird nun ein Vibrator positioniert, mit dem diese Platte zum Schwingen angeregt wird. Nach 20 Minuten wird der Versuch beendet, entspannt und das Paket entnommen. Die TPU-Platte, die mit TF9205-Pulver belegt war, wird entnommen und mit Ethanol gründlich unter leichtem Bürsten mit einem Pinsel gewaschen. Nach dem Trocknen der Platte fühlt sich die Oberfläche wie die des Ausgangsmaterials an. Die Ergebnisse sind analog zum Vergleichsbeispiel 1, das heißt, dass mit Perfluorpolymerpulver ohne funktionelle Gruppen und Radikale unter Druck, Temperatur und Scherung keine Oberflächenmodifizierung erfolgt ist und auch keine Unterschiede zum Ausgangsmaterial in den Gleitreibungseigenschaften auftreten.

Beispiel 1:

[0100] Analog zum Vergleichsbeispiel 1 wird auf eine Stahlplatte von 60 mm × 60 mm eine getrocknete TPU-Platte mit 50 mm × 50 mm und einer Dicke von 2 mm positioniert und mit einer dünnen Schicht PTFE-1 (reaktiviertes PTFE-Pulver Zonyl MP 1100 mit -COCl-Gruppen) belegt. Darauf wird eine Stahlplatte von 60 mm × 60 mm gelegt. Auf diese Stahlplatte wird eine vulkanisierte NBR-Platte mit 50 mm × 50 mm und einer Dicke von 2 mm gelegt, worauf wieder eine Stahlplatte von 60 mm × 60 mm gelegt wird. Dieses Paket wird in einer Presse mit einem Stempeldurchmesser von 120 mm eingelegt und bei Raumtemperatur mit 100 kN beaufschlagt. An die mittlere Platte wird nun ein Vibrator positioniert, mit dem diese Platte zum Schwingen angeregt wird. Nach 10 Minuten wird

entspannt und das Paket entnommen. Die TPU-Platte, die mit PTFE-1-Pulver belegt war, wird entnommen und mit Ethanol gründlich unter leichtem Bürsten mit einem Pinsel gewaschen. Nach dem Trocknen der Platte unterscheidet sich visuell die behandelte Oberfläche von unbehandelten Platten. Die behandelte Oberfläche fühlt sich sehr glatt an und im Gegensatz zu unbehandelten TPU-Platten perlt hier das Wasser ab.

Im REM-Bild sind flächig PTFE-Partikel und im EDX-Bild ist sehr intensiv und gleichmäßig auf der TPU-Oberfläche verteilt Fluor sichtbar. Im EDX-Spektrum ist ein starker Fluor-Peak detektierbar, das heißt, dass unter Druck und Vibration (Scherung) auch ohne Temperatur eine Oberflächenmodifizierung erreicht wurde. Tribologische Untersuchungen im Klötzchen/Ring-Test haben gezeigt, dass bei diesen oberflächenmodifizierten TPU-Materialien keine Stick-Slip-Erscheinungen auftreten. Es wurden Gleitreibungszahlen zwischen 0,22 und 0,28 gemessen, das heißt, diese oberflächenmodifizierten TPU-Materialien unterscheiden sich stark in den Gleitreibungseigenschaften im Vergleich zum unmodifizierten TPU-Ausgangsmaterial.

Beispiel 2:

[0101] Auf einer Stahlplatte von 100 mm × 100 mm wird eine vorher getrocknete TPE-A/PEBA-Platte (Vestamid, Evonik) mit 50 mm × 50 mm und einer Dicke von 2 mm positioniert und mit einer 100 mm × 100 mm Stahlplatte, die in der Mitte ein kreisrundes Loch als Fenster mit einem Durchmesser von 20 mm hat, abgedeckt, so dass das PEBA nur in der Aussparung sichtbar ist. Die 2 Stahlplatten mit der PEBA-Probe werden verschraubt und im Vakuum bei 80 °C nochmalig getrocknet und unter einer ebenfalls getrockneten PET-Folie auf einem Heiztisch fixiert und auf 80 °C erwärmt. Auf das sichtbare/zugängliche PEBA im Fenster wird nun PFA-1-Pulver (reaktiviertes PFA-Pulver mit -COCl-Gruppen) gegeben und mit einer harten Bürste in einer kreisenden Bewegung auf der PEBA-Oberfläche eingerieben. Nach 5 Minuten wird der Versuch abgebrochen und die PEBA-Platte entnommen. Die PEBA-Platte, die lokal mit PTFE-Pulver belegt war, wird abgesaugt und mit Ethanol gründlich unter leichtem Bürsten mit einem Pinsel gewaschen. Nach dem Trocknen der Platte unterscheidet sich visuell die lokal behandelte Oberfläche vom unbehandelten Teil. Die behandelte Oberfläche fühlt sich sehr glatt an und im Gegensatz zu den unbehandelten Randzonen perlt von der mit PFA-1 behandelten Oberfläche das Wasser ab.

Im REM-Bild sind flächig PFA-Partikel und im EDX-Bild ist intensiv und gleichmäßig auf der PEBA-Oberfläche verteilt Fluor sichtbar. Im EDX-Spektrum der lokal behandelten Oberfläche ist ein starker Fluor-Peak detektierbar, das heißt, dass unter Druck, Temperatur und Reibung (Scherung) eine Oberflächenmodifizierung erreicht wurde.

Tribologische Untersuchungen im Klötzchen/Ring-Test haben gezeigt, dass bei diesen oberflächenmodifizierten PEBA-Materialien keine Stick-Slip-Erscheinungen auftreten. Es wurden Gleitreibungszahlen zwischen 0,20 und 0,25 gemessen, das heißt, diese oberflächenmodifizierten PEBA-Materialien unterscheiden sich stark in den Gleitreibungseigenschaften im Vergleich zum unmodifizierten PEBA-Ausgangsmaterial.

Beispiel 3:

[0102] Auf einer Stahlplatte von 100 mm × 100 mm wird eine vorgetrocknete PA6-Platte mit 50 mm × 50 mm und einer Dicke von 2 mm positioniert und mit einer 100 mm × 100 mm Stahlplatte, die in der Mitte ein kreisrundes Loch als Fenster mit einem Durchmesser von 20 mm hat, abgedeckt und verschraubt, so dass das PA6 nur in der Aussparung sichtbar ist. Die 2 Stahlplatten mit der PA6-Probe werden im Vakuum bei 80 °C nochmalig getrocknet und unter einer ebenfalls getrockneten PET-Folie auf einem Tisch fixiert. Nach Entfernen der Folie werden auf das sichtbare/zugängliche PA6 im Fenster nun PTFE-2-Mikropulver (aktiviertes PTFE-Pulver Algoflon L 620 mit gepfropftem Acrylsäurechlorid) und Keramikugeln mit einem Durchmesser von 0,3 mm gegeben. Mit einem Kunststoffstempel (PET) werden bei Raumtemperatur unter Druck und kreisender Bewegung die Keramikugeln mit dem PTFE auf der Oberfläche rollend bewegt, so dass das PA6 auf der zugänglichen Oberfläche mit PTFE-2-Mikropulver behandelt wird. Nach ca. 5 Minuten wird der Versuch abgebrochen, die Keramikugeln entfernt und das überschüssige PTFE abgesaugt. Die PA6-Platte wird entnommen, und die lokal mit PTFE-2-Mikropulver behandelte Stelle mit Ethanol gründlich unter leichtem Bürsten mit einem Pinsel gewaschen. Nach dem Trocknen der Platte unterscheidet sich visuell die lokal behandelte Oberfläche vom unbehandelten Teil. Die behandelte Oberfläche fühlt sich glatt an und im Gegensatz zu den unbehandelten Randzonen perlt hier das Wasser ab. Im REM-Bild sind flächig PTFE-Partikel und im EDX-Bild ist intensiv und gleichmäßig auf der PA6-Oberfläche verteilt Fluor sichtbar. Im EDX-Spektrum der lokal behandelten Oberfläche ist ein starker Fluor-Peak detektierbar, das heißt, dass unter Druck und Reibung (Scherung) bei Raumtemperatur eine Oberflächenmodifizierung erreicht wurde.

Tribologische Untersuchungen im Klötzchen/Ring-Test haben gezeigt, dass bei diesen oberflächenmodifizierten PA6-Materialien keine Stick-Slip-Erscheinungen auftreten. Es wurden Gleitreibungszahlen zwischen 0,19 und 0,21 und Verschleißkoeffizienten von $3,2$ bis $6,9 \cdot 10^{-7}$ mm³/Nm gemessen, das heißt, diese oberflächenmodifizierten PA6-Materialien unterscheiden sich stark in den Gleitreibungs- und Verschleißseigenschaften im Vergleich zum unmodifizierten PA6-Ausgangsmaterial.

Beispiel 4:

[0103] Auf einer Stahlplatte von 100 mm × 100 mm wird eine vorgetrocknete PA66/GF30-Platte von 50 mm × 50 mm und einer Dicke von 2 mm positioniert und mit einer 100 mm × 100 mm Stahlplatte, die in der Mitte ein kreisrundes Loch als Fenster mit einem Durchmesser von 20 mm hat, abgedeckt und verschraubt, so dass das PA66/GF30 nur in der Aussparung sichtbar ist. Die 2 Stahlplatten mit der PA66/GF30-Probe werden im Vakuum bei 80 °C nochmalig getrocknet und unter einer ebenfalls getrockneten PET-Folie auf einem Tisch fixiert. Nach Entfernen der Folie wird auf das sichtbare/zugängliche PA66/GF30 im Fenster nun das PTFE-3 (reaktives PTFE-Pulver Zonyl MP 1100 mit -COCl-Gruppen in PAO-8) als pastöse Masse dünn aufgetragen. Mit einer Sonotrode wird mit kurzen Impulsen unter leichtem Druck und langsam kreisender Bewegung die PTFE-3-Paste auf der PA66/GF30-Oberfläche mit Ultraschall behandelt. Nach ca. 4 Minuten wird der Versuch abgebrochen. Die PA66/GF30-Platte, die lokal mit PTFE-3-Paste behandelt wurde, wird erst mit Benzin und anschließend mit Ethanol gründlich unter leichtem Bürsten mit einem Pinsel gewaschen. Nach dem Trocknen der Platte unterscheidet sich visuell die lokal behandelte Oberfläche vom unbehandelten Teil. Die behandelte Oberfläche fühlt sich sehr glatt an und im Gegensatz zu den unbehandelten Randzonen perlt hier das Wasser ab.

Im REM-Bild sind flächig PTFE-Partikel und im EDX-Bild ist intensiv und gleichmäßig auf der lokal behandelten PA66/GF30-Oberfläche verteilt Fluor sichtbar. Im EDX-Spektrum der lokal behandelten Oberfläche ist ein starker Fluor-Peak detektierbar, das heißt, dass unter Druck und Ultraschall-Behandlung eine Oberflächenmodifizierung erreicht wurde.

Tribologische Untersuchungen im Klötzchen/Ring-Test haben gezeigt, dass bei diesen oberflächenmodifizierten PA66/GF30-Materialien keine Stick-Slip-Erscheinungen auftreten. Es wurden Gleitreibungszahlen zwischen 0,18 und 0,20 und Verschleißkoeffizienten von $0,25$ bis $3,9 \cdot 10^{-7}$ mm³/Nm gemessen, das heißt, diese oberflächenmodifizierten PA66/GF30-Materialien unterscheiden sich stark in den Gleitreibungs- und Verschleißseigenschaften im Vergleich zum unmodifizierten PA66/GF30-Ausgangsmaterial.

Beispiel 5:

[0104] Eine Epoxidharz/Glasgewebe-Prepreg-Einzelplatte von 80 mm × 80 mm wird auf einer Seite [Oberfläche-A] kurz mit einer wässrigen 0,5 %-igen Polyethylenimin-Lösung (PEI = Polyethylenimin, Aldrich, $M_n = 10.000$) behandelt, die danach mit reichlich destilliertem Wasser abgespült wird. Der Nachweis und die Gleichmäßigkeit der PEI-Kopplung auf der Oberfläche-A kann einfach durch Färben mit dem Farbstoff Eosin überprüft werden, wodurch auch die modifizierte Seite als Oberfläche-A markiert wird.

Anschließend wird die einseitig mit PEI-modifizierte Epoxidharz/Glasgewebe-Prepreg-Einzelplatte getrocknet.

Auf einer Stahlplatte von 100 mm × 100 mm wird die vorgetrocknete, mit PEI-Oberflächenmodifizierte Epoxidharz/Glasgewebe-Prepreg-Einzelplatte von 80 mm × 80 mm so positioniert, dass die modifizierte Oberfläche-A oben ist, und mit einer 100 mm × 100 mm Stahlplatte, die in der Mitte ein kreisrundes Loch als Fenster mit einem Durchmesser von 50 mm hat, abgedeckt und verschraubt, so dass die Epoxidharz/Glasgewebe-Prepreg-Einzelplatte mit der Oberfläche-A nur in der Aussparung sichtbar ist. Die 2 Stahlplatten mit der Epoxidharz/Glasgewebe-Prepreg-Einzelplatte werden im Vakuum bei 80 °C nochmalig getrocknet und unter einer ebenfalls getrockneten PET-Folie auf einem Tisch fixiert. Auf den sichtbaren Teil dieser getrockneten, mit Aminogruppen modifizierten Oberfläche-A wird das PFA-2-Pulver (PFA-Pulver - aktiviert mit gepropftem Acrylsäurechlorid und zusätzlich reaktiviert mit Perfluoralkyl-COCl-Gruppen) gegeben. In der Aussparung wird die Oberfläche-A mit dem PFA-2-Pulver durch Bürsten mit einer harten Bürste behandelt. Anschließend wird das überschüssige lose PFA-2-Pulver abgesaugt. Mit 9 weiteren Epoxidharz/Glasgewebe-Prepreg-Einzelplatten von 80 mm × 80 mm wird diese oberflächenmodifizierte Epoxidharz/Glasgewebe-Prepreg-Einzelplatte obenauf mit der farbigen Seite sichtbar nach oben im Stapel zwischen 2 PTFE-Folien in einer Pressform 30 Minuten bei 160 °C zu einer Composite-Platte gepresst. Nach dem Abkühlen wird die Oberfläche-A mit Ethanol gründlich unter leichtem Bürsten mit einem Pinsel gewaschen. Nach dem Trocknen der Composite-Platte fühlt sich der Ausschnitt der behandelten Oberfläche-A sehr glatt an und im Gegensatz zur unbehandelten Oberflächen perlt hier das Wasser ab.

Im REM-Bild sind flächig PFA-Partikel und im EDX-Bild ist intensiv und gleichmäßig auf der behandelten Oberfläche-A der Composite-Platte verteilt Fluor sichtbar. Im EDX-Spektrum der Oberfläche-A ist ein starker Fluor-Peak detektierbar, das heißt, dass eine Oberflächenmodifizierung erreicht wurde.

Tribologische Untersuchungen im Klötzchen/Ring-Test haben gezeigt, dass bei Probekörpern mit der oberflächenmodifizierten Seite (Oberfläche-A) der Composite-Platte keine Stick-Slip-Erscheinungen im Gegensatz zu unbehandelten Oberflächen auftreten. Es wurden Gleitreibungszahlen zwischen 0,21 und 0,23 und Verschleißkoeffizienten von 1,5 bis 5,3 10^{-7} mm³/Nm gemessen, das heißt, die oberflächenmodifizierte Seite (Oberfläche-A) von Composite-Platten, die beispielsweise spanend zu Gleitblöcken weiterverarbeitet werden können, unterscheiden sich stark in den Gleitreibungs- und Verschleißseigenschaften im Vergleich zum unmodifizierten Plattenmaterial.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 5576106 B1 [0008]
- DE 19823609 A1 [0009, 0015]
- DE 10351812 A1 [0010]
- DE 102014225672 A1 [0011]
- DE 10042566 A1 [0013, 0081]
- DE 102006041511 A1 [0096]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- K. Lunkwitz et al., Journal of Fluorine Chemistry 125 (2004) 863-873 [0003]
- Ferse et al., Plaste u. Kautschuk, 29 (1982), 458; DD 146 716 [0007]
- D. Fischer et al., Polymer 39 (1998)3, 573-582 [0016]

Patentansprüche

1. Modifizierte Kunststoff-Oberflächen mit Perfluorpolymeren, bei denen mindestens die an der Oberfläche von Kunststoffen vorhandenen reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen nach einer reaktiven Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung bei Raumtemperatur mit dem mindestens im oberflächennahen Bereich von modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulvern vorhandenen Perfluorpolymercarbonsäurehalogenid und/oder mit dem über Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver vorhandenen gefropften (Meth-)Acrylsäurehalogenid und/oder (Meth-)Acrylsäure, die vor der reaktiven Umsetzung zu (Meth-)Acrylsäurehalogenid modifiziert ist, chemisch kovalent gekoppelt vorliegen.

2. Modifizierte Kunststoff-Oberflächen nach Anspruch 1, bei denen die Kunststoffe Form- und/oder Bauteile sind die polymere Verbindungen mit reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen sind.

3. Modifizierte Kunststoff-Oberflächen nach Anspruch 1, bei denen als Kunststoffe polymere Verbindungen mit reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen vorhanden sind, die vorteilhafterweise Polyamide, Polyesteramide, Polyetheramide, Polyetheresteramide, Polyamidamine, Polyamidimide, Polyurethane, Polyurethanharnstoffe, Polyetherharnstoffe, Polyetheramidharnstoffe, Polyesterharnstoffe, Polyesteramidharnstoffe, Polyetheresterharnstoffe, Polyetheresteramidharnstoffe jeweils mit -NH₂-Amino- und/oder -NHR-Amino-Gruppen (mit R = Alkyl, Alkylaryl und Aryl) und/oder -NH₂- und/oder -NHR*-Amid-Gruppen (mit R* = Alkyl und Alkylaryl) und/oder -OH-Gruppen sind und Mischungen davon oder mit anderen Polymeren sind.

4. Modifizierte Kunststoff-Oberflächen nach Anspruch 3, bei denen als polymere Verbindungen mit reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen

- aliphatische und/oder teilaromatische Polyamide sowie Mischungen/Blends daraus und/oder Mischungen/Blends mit weiteren Polymeren, und/oder
- PUR-Gießharze, und/oder
- TPU (thermoplastische Polyurethane) und TPU-Mischungen/Blends sowie Mischungen/Blends mit weiteren Polymeren, und/oder
- thermoplastische Polyesteramide und/oder Polyetheramide und/oder Polyetheresteramide (PEBA) mit aliphatisch substituierten -NH-Gruppen und Mischungen/Blends daraus und Mischungen/Blends mit weiteren Polymeren, und/oder
- Duomere und speziell faserverstärkte Duomeren wie beispielsweise BMC (Bulk-Molding-Compound) oder SMC (Sheet-Molding-Compound) als Prepreg und/oder ausgehärtetes Material, vorteilhafterweise auf der Basis von Epoxidharz ohne oder mit einer

Nachmodifizierung an der Oberfläche, beispielsweise mit Ammoniak und/oder (Poly-)Amin, und/oder

- Polymere oder Polymermischungen/Blends, die neben den reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen noch olefinisch ungesättigte Doppelbindungen besitzen, die zusätzlich durch eine Modifizierungsreaktion an der Oberfläche, vorteilhafterweise durch Chlorhydrinbildung oder Epoxidierung und gegebenenfalls anschließend noch in einer weiteren Reaktion mit Ammoniak und/oder (Poly-)Amin, weitermodifiziert werden,

- Polymere oder Polymermischung/Blends, die olefinisch ungesättigte Doppelbindungen besitzen, die durch eine Modifizierungsreaktion, an der Oberfläche, vorteilhafterweise durch Chlorhydrinbildung oder Epoxidierung und gegebenenfalls anschließend noch in einer Reaktion mit Ammoniak und/oder Amin weitermodifiziert werden, vorhanden sind.

5. Modifizierte Kunststoff-Oberflächen nach Anspruch 1, bei denen modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver vorhanden sind, die mittels strahlenchemischer und/oder plasmachemischer Behandlung modifiziert sind.

6. Modifizierte Kunststoff-Oberflächen nach Anspruch 1, bei denen als modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver modifiziertes PTFE und/oder PFA und/oder FEP, vorteilhafterweise mittels strahlenchemischer und/oder plasmachemischer Behandlung modifiziertes PTFE und/oder PFA und/oder FEP vorhanden sind.

7. Modifizierte Kunststoff-Oberflächen nach Anspruch 1, bei denen die modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver Perfluorpolymercarbonsäurechlorid als Perfluorpolymercarbonsäurehalogenid und (Meth-)Acrylsäurechlorid als radikalisch gefropftes (Meth-)Acrylsäurehalogenid aufweisen.

8. Modifizierte Kunststoff-Oberflächen nach Anspruch 1, bei denen die Oberfläche der Kunststoffe lokal oder mindestens teilweise, vorzugsweise im Wesentlichen vollständig oder vollständig mit modifiziertem Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver bedeckt und kovalent gekoppelt ist.

9. Modifizierte Kunststoff-Oberflächen nach Anspruch 1, bei denen modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver mit Partikelgrößen im Bereich zwischen 60 - 80 nm bis 500 µm, vorzugsweise im Bereich von 200 nm bis 5 µm vorhanden sind.

10. Verfahren zur Herstellung von modifizierten Kunststoff-Oberflächen mit Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulvern, bei dem modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver, die reaktives Carbonsäurehalogenid und/oder über Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale der Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver gefropftes (Meth-)Acrylsäurehalogenid mindestens im oberflä-

chennahen Bereich der modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulverpartikel aufweisen, auf eine feste Oberfläche von Kunststoffen, die reaktive -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen mindestens an der Oberfläche aufweisen, bei Raumtemperatur aufgebracht werden und während und/oder nach dem Aufbringen der modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver eine reaktive Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem zur Pfropfung der modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver über Perfluorpolymer-(peroxy-)Radikale (Meth-)Acrylsäure-Monomere zugegeben werden, die nach der Pfropfreaktion und vor der reaktiven Umsetzung zu (Meth-)Acrylsäurehalogenid modifiziert werden.

12. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver modifiziertes PTFE- und/oder PFA- und/oder FEP-Pulver, vorteilhafterweise mittels strahlenchemischer und/oder plasmachemischer Behandlung modifiziertes PTFE- und/oder PFA- und/oder FEP-Pulver, eingesetzt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem strahlenchemisch modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver eingesetzt werden, welche mit einer Strahlendosis von > 50 kGy und vorzugsweise ≥ 100 kGy modifiziert sind, aufweisen.

14. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver eingesetzt werden, die in Gegenwart von Reaktanten und vorzugsweise unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch modifiziert sind.

15. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver mit Perfluorpolymercarbonsäurechlorid als Perfluorpolymercarbonsäurehalogenid und (Meth-)Acrylsäurechlorid als radikalisch gepfropftes (Meth-)Acrylsäurehalogenid eingesetzt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver eingesetzt werden, die Carbonsäurehalogenid-Gruppen und vorzugsweise Carbonsäurechlorid-Gruppen, in Konzentrationen von mindestens 5 mmol/kg Perfluorpolymer und vorzugsweise > 30 mmol/kg besitzen.

17. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem als Kunststoffe polymere Verbindungen mit reaktiven -NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen eingesetzt werden, und die an der -NH-Gruppe alkylierbar und/oder acylierbar sind.

18. Verfahren nach Anspruch 10, bei denen als Kunststoffe polymere Verbindungen mit reaktiven -

NH-Gruppen und/oder -OH-Gruppen eingesetzt werden, die vorteilhafterweise Polyamide, Polyesteramide, Polyetheramide, Polyetheresteramide, Polyamidamine, Polyamidimide, Polyurethane, Polyurethan-harnstoffe, Polyetherharnstoffe, Polyetheramidharnstoffe, Polyesterharnstoffe, Polyesteramidharnstoffe, Polyetheresterharnstoffe Polyetheresteramidharnstoffe jeweils mit -NH₂-Amino- und/oder -NHR-Amino-Gruppen (mit R = Alkyl, Alkylaryl und Aryl) und/oder -NH₂- und/oder -NHR*-Amid-Gruppen (mit R* = Alkyl und Alkylaryl) und/oder -OH-Gruppen sind und Mischungen davon oder mit anderen Polymeren sind.

19. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem bei Raumtemperatur, vorzugsweise bei 18 bis 25 °C die modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver auf die Kunststoffoberfläche aufgebracht werden.

20. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver auf eine feste Kunststoff-Oberfläche, die eine Temperatur bis 200 °C, vorzugsweise bis 150 °C aufweist, aufgebracht werden.

21. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem die reaktive Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung - durch Druckbeanspruchung, wie Reiben und/oder Bürsten und/oder Ultraschall ohne oder mit Trägerkörpern aus Metall und/oder Keramik und/oder Kunststoff und/oder - durch Beanspruchung durch beschleunigte Trägerkörper aus Metall und/oder Keramik und/oder Kunststoff, realisiert wird, wobei die mechanische Beanspruchung während und/oder nach dem Aufbringen der strahlenchemisch und/oder plasmachemisch modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver auf die feste Kunststoff-Oberfläche realisiert wird.

22. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem das Aufbringen der modifizierten Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver vor der reaktiven Umsetzung unter mechanischen Beanspruchung realisiert und das modifizierte Perfluorpolymer-(Mikro-)Pulver durch elektrostatische Adsorption auf der festen Kunststoff-Oberfläche positioniert wird.

Es folgen keine Zeichnungen