

(19)



Deutsches
Patent- und Markenamt

EH EA M203



(10) **DE 10 2013 216 648 A1** 2015.02.26

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 216 648.6**

(22) Anmeldetag: **22.08.2013**

(43) Offenlegungstag: **26.02.2015**

(51) Int Cl.: **C08L 83/04 (2006.01)**

C08L 27/18 (2006.01)

C10M 107/50 (2006.01)

C10M 145/02 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden
e.V., 01069 Dresden, DE**

(72) Erfinder:

Lehmann, Dieter, 01640 Coswig, DE

(74) Vertreter:

Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

GB 837 199 A

JP S59- 149 997 A

NL 00009300742 A

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **SILIKONÖL-PTFE-DISPERSIONEN UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Polymerchemie und betrifft Silikonöl-PTFE-Dispersionen, wie sie als Dispersionsschmierstoffe im Maschinenbau zum Einsatz kommen können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher in der Angabe von Silikonöl-PTFE-Dispersionen, die eine stabile Dispersion und verbesserte Schmiereigenschaften aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Silikonöl-PTFE-Dispersionen, die aus Silikonöl und PTFE-Partikeln mit funktionellen Gruppen und/oder mit Radikalen bestehen, wobei Silikonölmoleküle mit den PTFE-Partikeloberflächen physikalisch in Wechselwirkung stehen und/oder über eine Reaktion mit funktionellen Gruppen über kovalente Bindungen und/oder Salzbindungen und/oder über eine Reaktion mit Radikalen chemisch gekoppelt sind, und die PTFE-Partikel elektrostatisch aufgeladen sind, und freie funktionelle Gruppen und/oder Radikale des PTFE und/oder am PTFE für kovalente Bindungen mit einer Substratoberfläche vorhanden sind.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren, bei dem PTFE-(Mikro-)Pulver und Silikonöl unter Schereinwirkung dispergiert werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Polymerchemie und betrifft Silikonöl-PTFE-Dispersionen, wie sie als Grundlage für Spezialschmierstoffe, wie Dispersionsschmierstoffe, Fette oder Pasten im Maschinenbau, in der Fahrzeugtechnik, in der Luft- und Raumfahrt in Getrieben (Steuergetriebe, Getriebe zur Kraftübertragung), Lagern (Kugellager, Wälzkörperlager, Gleitlager und hydrostatische sowie hydrodynamische Gleitlager), Kolbenmaschinen usw. zum Einsatz kommen können, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

[0002] „Silikonöle (eigentlich Diorganopolysiloxane; polymerisierte Siloxane mit organischen Seitenketten) stammen aus der Gruppe der Silikone und sind synthetische siliciumbasierte Öle, welche, im Gegensatz zu Mineralölen oder Pflanzenölen, keine organischen, also kohlenstoffbasierten, sondern siloxanbasierte Ketten-Moleküle als Grundstruktur besitzen. Diese zeichnet sich durch die periodisch alternierende Anordnung von Silicium- und Sauerstoffatomen mit der allgemeinen Summenformel $[R'R_2SiO]_n^{(1)}$ aus. An den freien Außenelektronen des Siliciums hängen Reste R, welche zumeist organische Reste sind, aber auch Halogene sein können. Also haben Silikonöle sowohl einen organischen wie auch einen anorganischen Anteil. Silikonöle sind klare, farblose, ungiftige, neutrale, geruchslose, chemisch inerte, in einem weiten Spektrum temperaturstabile, hydrophobe Flüssigkeiten mit einer Molekülmasse von (162 bis 150.000) g/mol, einer Dichte von 0,76 bis 1,07 g/cm³ und Viskositäten von 0,6 bis 1.000.000 mPa·s. Desweiteren sind sie hervorragende elektrische Isolatoren.

[0003] Silikonflüssigkeiten weisen eine niedrige Oberflächenspannung von 21,5 mN/m (bei 25 °C) oder weniger auf. Sie sind auch an der Luft dauerwärmebeständig bis ca. 180 °C. Ihr Stockpunkt liegt je nach Viskosität bei (-80 bis -40) °C. Silikonflüssigkeiten weisen zwischen -60 °C und bis 200 °C Schmiereigenschaften auf. Die Schmierfähigkeit ist geringer als die von Mineralölen und anderen Schmierstoffen. Sie neigen nicht zum Verharzen. Silikonflüssigkeiten sind löslich in Benzol, Toluol, aliphatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen. Sie sind wenig beständig gegen starke anorganische Säuren und Basen. Wie alle Silikone sind sie sehr gut gasdurchlässig.“ (Wikipedia, Stichwort Silikonöl).

[0004] Bekannt ist, dass PTFE bereits in breitem Umfang in Kohlenwasserstoff-Schmierstoffen als physikalische Mischung eingesetzt wird. Eine physikalische Dispergierung unter milden Bedingungen, das heißt bei geringer Scherung von PTFE in Öl führte sowohl mit als auch ohne Zusatzmitteln (Detergenzien) schon nach kurzen Zeiten zur Sedimentation des PTFE, das sich dann meist nur noch schwer aufwirbeln, das heißt redispersieren, lässt.

[0005] Ebenfalls bekannt ist, dass PTFE durch Strahlen- oder Plasmamodifizierung zu einem (Mikro-)Pulver abgebaut wird, welches dann persistente Perfluor-(peroxy-)radikale, die zur Reaktion mit olefinisch ungesättigten Verbindungen wie Monomeren, Makromeren, Oligomeren und Polymeren befähigt sind, und/oder funktionelle Gruppen, wie Carbonylfluorid und/oder Carbonsäure und/oder Perfluoralkylengruppen, besitzt. Derartige PTFE-Mikropulver können auch durch eine spezielle, direkte Polymerisation, wie z.B. das Zonyl MP® 1600 (DuPont) oder das TF 9207 (3M/Dyneon) oder durch thermomechanischen Abbau, wie das TF 9205 (3M/Dyneon), hergestellt werden.

[0006] Nach der NL 93 00 742 A ist ein Schmierstoff auf der Basis einer Silikonöl-PTFE-Dispersion bekannt, nach der der Dispersion Detergenzien, wie beispielsweise Dipropylenglykolmonomethylether oder Nonylphenylpolyglykoether, zugesetzt werden.

[0007] Langzeitstabile Öl-PTFE-Dispersionen sind bisher nur aus der DE 10 2007 055 927 A1 bekannt. Danach ist eine Öl-PTFE-Dispersion bekannt, die aus PTFE-Partikeln und mindestens einem einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigtem Öl oder Ölgemisch besteht, wobei die Moleküle des olefinisch ungesättigten Öles oder der olefinisch ungesättigten Anteile des Ölgemisches an PTFE-(Primär-)Partikeloberflächen über Radikalreaktionen kovalent/chemisch gekoppelt sind, und wobei eine permanente Ladungstrennung zwischen den PTFE-Partikeloberflächen und den gekoppelten Ölmolekülen und eine feine Dispergierung der PTFE-Partikel im Öl oder Ölgemisch vorliegt.

[0008] Weiterhin ist aus der DE 10 2011 083 076 A1 ein Verfahren zur Herstellung von stabilen Öl-PTFE-Dispersionen bekannt, bei dem PTFE-Abfall-Materialien und/oder PTFE-Recyclat-Materialien für eine Bearbeitung mit hochenergetischer elektromagnetischer Strahlung vorbereitet, die Materialien danach mit hochenergetischer elektromagnetischer Strahlung behandelt, und nachfolgend mindestens die bestrahlten PTFE-Materialien gemeinsam mit Öl oder Ölgemischen unter mechanischer Beanspruchung homogenisiert und reaktiv

umgesetzt werden, wobei Öl oder Ölgemische eingesetzt werden, welche mindestens 5 Ma.-% olefinisch ungesättigte Öle enthalten.

[0009] Nach dem Stand der Technik sind ausschließlich Veröffentlichungen bekannt, bei denen Kohlenwasserstofföle mit PTFE dispergiert werden. Kohlenwasserstofföle, wie Esteröle, PAO und Mineralöle, besitzen bei ca. 170 bis 180 °C ein thermisch nach oben begrenztes Einsatzgebiet.

[0010] Siliziumorganische Öle, d.h. Silikonöle als Diorganopolysiloxane, stellen eine andere Stoffgruppe mit anderen chemischen und Schmierstoffeigenschaften dar. Silikonöl kann thermisch bis 200 °C eingesetzt werden – kurzzeitig werden auch höhere Temperaturen vertragen. Die Eigenschaften von Silikonöl als Schmierstoff sind schlechter als die von Schmierstoffen auf Kohlenwasserstoffbasis, wie z.B. Mineralöl, d.h. die Schmierfähigkeit in bewegten Teilen mit tribologischen Anforderungen hinsichtlich Gleitreibung und Verschleiß ist geringer.

[0011] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher in der Angabe von Silikonöl-PTFE-Dispersionen, die eine stabile Dispersion und verbesserte Schmiereigenschaften aufweisen, sowie in einem einfachen und kostengünstigen Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

[0012] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0013] Die erfindungsgemäßen Silikonöl-PTFE-Dispersionen bestehen aus Silikonöl und PTFE-Partikeln mit funktionellen Gruppen und/oder mit Radikalen, wobei Silikonölmoleküle mit den PTFE-Partikeloberflächen physikalisch in Wechselwirkung stehen und/oder Silikonölmoleküle über eine Reaktion mit funktionellen Gruppen mit den PTFE-Partikeloberflächen über kovalente Bindungen und/oder Salzbindungen chemisch gekoppelt sind und/oder Silikonölmoleküle über eine Reaktion mit Radikalen am PTFE mit den PTFE-Partikeloberflächen über kovalente Bindungen chemisch gekoppelt sind, und die PTFE-Partikel elektrostatisch aufgeladen sind, und weiterhin freie funktionelle Gruppen und/oder Radikale des PTFE und/oder am PTFE für kovalente Bindungen und/oder für chemische Kopplungen über Salzbindungen mit einer Substratoberfläche vorhanden sind.

[0014] Vorteilhafterweise sind strahlenchemisch und/oder plasmachemisch modifizierte PTFE-Partikel und/oder PTFE-Partikel aus einem Polymerisationsverfahren und/oder aus einem thermomechanischen Abbau vorhanden, wobei noch vorteilhafterweise PTFE-Partikel nach der plasmachemischen Modifizierung und/oder aus einem Polymerisationsverfahren, in dem funktionelle Gruppen und/oder Radikale am PTFE gebildet werden, und/oder aus einem thermomechanischen Abbau mit mindestens 50 kGy strahlenchemisch nachbehandelt sind.

[0015] Ebenfalls vorteilhafterweise sind PTFE-Partikel, die nach einer chemischen Modifizierung durch polymeranaloge Umsetzungen über Additions- und/oder Substitutions- und/oder Radikalreaktionen entstanden sind, vorhanden, wobei noch vorteilhafterweise modifizierte PTFE-Partikel mit polaren und/oder funktionellen Gruppen und/oder persistenten Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen nach der Dispergierung unter Scherung vorhanden sind.

[0016] Und auch vorteilhafterweise sind als funktionelle Gruppen und Kopplungsgruppen am PTFE-Partikel Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure-Gruppen und/oder Perfluoralkylengruppen und/oder über Spacer(moleküle)/Spacergruppen gekoppelte Gruppen für chemische Kopplungen über kovalente Bindungen und/oder über Salzbindungen mit einer Substratoberfläche vorhanden sind, wobei noch vorteilhafterweise als Kopplungsgruppen am PTFE-Partikel für die chemische Kopplungen mit einer Substratoberfläche direkt und/oder über Spacer(moleküle)/Spacergruppen, über kovalente Bindungen chemisch gekoppelte, phosphororganische und/oder schwefelorganische Kopplungsgruppen vorhanden sind.

[0017] Weiterhin vorteilhafterweise ist Silikonöl über Reaktionen mit funktionellen Gruppen und/oder Radikalreaktionen an die PTFE-Partikel über kovalente Bindungen chemisch gekoppelt.

[0018] Vorteilhaft ist es auch, wenn Silikonöl über kovalente Bindungen über Reaktionen mit Silan- und/oder Siloxan-Verbindungen, die am PTFE-Partikel über kovalente Bindungen chemisch gekoppelt sind, chemisch gekoppelt ist.

[0019] Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn als Silikonöl ein einzelnes Silikonöl oder eine Mischung aus mehreren Silikonölen vorhanden ist, wobei einzelne oder mehrere der Silikonöle funktionelle Gruppen und/oder olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

[0020] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn Silikonöle mit mindestens einer Vinylgruppe im Molekül mit einem Anteil von 1 bis 10 Ma.-% bezogen auf die Dispersion vorhanden sind.

[0021] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Silikonöl-PTFE-Dispersion werden PTFE-(Mikro-)Pulver und Silikonöl unter Schereinwirkung dispergiert.

[0022] Vorteilhafterweise wird eine reaktive Dispergierung unter Schereinwirkung realisiert.

[0023] Ebenfalls vorteilhafterweise werden zur Dispergierung Ultra-Turrax- oder Zahnscheibenrührer und/oder Kolloidmühlen und/oder Ultraschall(-technik) eingesetzt.

[0024] Die erfindungsgemäße Verwendung der erfindungsgemäßen Silikonöl-PTFE-Dispersionen, die erfindungsgemäß hergestellt worden sind, erfolgt als Schmierstoffe in bewegten Teilen mit tribologischen Anforderungen.

[0025] Vorteilhafterweise erfolgt die Verwendung der Silikonöl-PTFE-Dispersionen als Schmierstoff in Form von Öl oder Fett oder Paste in bewegten Teilen mit tribologischen Anforderungen bei höheren Temperaturen.

[0026] Mit der erfindungsgemäßen Lösung ist es erstmals möglich, stabile Silikonöl-PTFE-Dispersionen anzugeben und herzustellen, die als Schmiermittel verbesserte Schmiereigenschaften aufweisen und für bisher wenig oder ungeeignete Anwendungen, wie z.B. für Metall-Kunststoff- oder Kunststoff-Kunststoff-Paarungen in Gleitlagern und (Steuer-)Getrieben, d.h. in bewegten Teilen mit tribologischen Anforderungen, insbesondere bei höheren Temperaturen, nunmehr einsetzbar sind.

[0027] Erreicht wird dies durch Silikonöl-PTFE-Dispersionen, die im Wesentlichen aus Silikonöl und PTFE-Partikeln mit funktionellen Gruppen und/oder mit Radikalen bestehen. Silikonölmoleküle stehen mit den PTFE-Partikeloberflächen physikalisch in Wechselwirkung und/oder sie sind über eine Reaktion mit funktionellen Gruppen mit den PTFE-Partikeloberflächen über kovalente Bindungen und/oder Salzbindungen chemisch gekoppelt, und/oder sie sind über eine Reaktion mit Radikalen am PTFE mit den PTFE-Partikeloberflächen über kovalente Bindungen chemisch gekoppelt.

[0028] In der Silikonöl-PTFE-Dispersion liegen die Silikonölmoleküle üblicherweise überwiegend ungebunden vor.

[0029] Weiterhin ist erfindungswesentlich, dass die PTFE-Partikel elektrostatisch aufgeladen sind, und auch, dass freie funktionelle Gruppen und/oder Radikale des PTFE und/oder am PTFE für kovalente Bindungen und/oder für chemische Kopplungen über Salzbindungen mit einer Substratoberfläche vorhanden sind.

[0030] Unter physikalischen Wechselwirkungen werden die Van-der-Waals-Wechselwirkungen oder Van-der-Waals-Kräfte als relativ schwache nicht-kovalente Wechselwirkungen (Wikipedia) verstanden, die sich „in drei Bestandteile aufteilen:

- Keesom-Wechselwirkung zwischen 2 Dipolen (Dipol-Dipol-Kräfte),
- Debye-Wechselwirkung zwischen einem Dipol und einem polarisierbaren Molekül (Dipol-induzierter-Dipol-Kräfte)
- Londonsche Dispersionswechselwirkung (London-Kräfte) zwischen zwei polarisierbaren Molekülen (Induzierter-Dipol-induzierter-Dipol-Kräfte).

... wobei die Dispersionswechselwirkung im Allgemeinen der dominierende der drei Bestandteile ist.“ (Wikipedia, Stichwort Van-der-Waals-Kräfte).

[0031] Die funktionellen Gruppen und/oder Radikale am PTFE-Partikel können durch strahlenchemische und/oder plasmachemische Modifizierung oder während des Polymerisationsverfahrens zur Herstellung von PTFE entstanden sein. Vorteilhafterweise sind die PTFE-Partikel mit funktionellen Gruppen und/oder Radikalen, die durch eine Strahlenmodifizierung in Gegenwart von Sauerstoff und/oder durch eine Plasmamodifizierung generiert werden und/oder sie können auf chemischen Wege über polymeranalogue Reaktionen in Form von radikalischen (Pfropf-)Copolymerisationen und/oder radikalischen Pfropfreaktionen der Perfluoralkyl-(peroxy-)

radikale am PTFE mit olefinisch ungesättigten Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren (zur Generierung von funktionellen Gruppen und/oder speziellen Kopplungsgruppen mit spezifischer Affinität zu Substratmaterialien oder Substratoberflächen) und/oder über polymeranaloge Reaktionen in Form von Additions- und/oder Substitutionsreaktionen an funktionellen Gruppen am PTFE (zur Generierung von weiteren funktionellen Gruppen und/oder speziellen Kopplungsgruppen mit einer spezifischen Affinität zu Substratmaterialien oder Substratoberflächen) und/oder über polymeranaloge Reaktionen in Form von Additionsreaktionen an Perfluoralkylengruppen (zur Generierung von funktionellen Gruppen und/oder speziellen Kopplungsgruppen mit einer spezifischen Affinität zu Substratmaterialien oder Substratoberflächen) generiert worden sein.

[0032] Bei den erfindungsgemäßen Silikonöl-PTFE-Dispersionen ist es vorteilhaft, dass die Dispersionen ohne Zusatz von Detergenzien vorliegen können.

[0033] Als funktionelle Gruppen können durch die Herstellung und/oder Modifizierung von PTFE vorteilhafterweise Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure-Gruppen und/oder Perfluoralkylengruppen entstehen und an den PTFE-Partikeln vorhanden sein.

[0034] Die funktionellen Gruppen sind aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Katalysator(einsatz) und in Abhängigkeit vom Reaktionspartner) reaktiv. Dem Fachmann ist hinreichend bekannt, dass Carbonylfluorid- und Perfluoralkylengruppen auch bei niedrigen Temperaturen eine hohe Reaktivität zeigen. Carbonsäuren z.B. reagieren erst bei höheren Temperaturen mit Amidbindungen.

[0035] Weiterhin können die funktionellen Gruppen aber auch reaktivierbar sein, das heißt, die Gruppen sind blockiert oder liegen in einer nichtreaktiven oder wenig reaktiven Form vor. Zum Beispiel werden durch Überschreiten einer Schwellwerttemperatur solche Gruppen deblockiert oder durch chemische Umwandlung, wie z.B. Spaltungs- und/oder Eliminierungsreaktionen, in-situ aktiviert und folglich reaktiv – wie es aus dem Stand der Technik zu den Uredtionen und blockierten Isocyanaten bekannt ist. Eine solche thermische Umwandlung findet z.B. mit strahlenchemisch generierten Carbonsäuregruppen am PTFE-Mikropulver bei höheren Temperaturen statt, bei der unter Abspaltung von CO₂ und HF endständige Perfluoralkylengruppen entstehen, die wiederum zu Additionsreaktionen befähigt sind.

[0036] Unter Oligomeren sollen im Rahmen dieser Erfindung niedermolekulare und mittelmolekulare Verbindungen im Molmassenbereich bis 10.000 Dalton verstanden werden, die nicht zu den Monomeren und Polymeren zählen.

[0037] Unter Kopplungsgruppen sollen im Rahmen dieser Erfindung funktionelle Gruppen und Radikale am PTFE und/oder auch chemisch über kovalente Bindungen gekoppelte (Organo-)Phosphor-Verbindungen verstanden werden, beispielsweise in Form von Phosphorsäure- und/oder Phosphat- und/oder Thiophosphat- und/oder Dithiophosphat- und/oder Phosphonsäure- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphinsäure- und/oder Phosphinat-Verbindungen, die als (teil-)verestert und/oder Salz vorliegen, und/oder chemisch gekoppelte Schwefelverbindungen in Form von Sulfid und/oder Sulfat- und/oder Sulfonat und/oder Sulfonsäureester und/oder unsubstituierte und/oder speziell N-substituierte Sulfonamide sind. Die N-Substituenten der Sulfonamide sollten vorzugsweise mindestens eine weitere funktionelle und/oder Kopplungsgruppe besitzen.

[0038] Weiterhin erfindungsgemäß weisen die PTFE-Partikel freie funktionelle Gruppe und/oder Radikale auf, die entsprechend der Struktur für physikalische Wechselwirkungen/Bindungen und/oder chemische Kopplungen in Form von kovalenten und/oder Salzbindungen mit einer Substratoberfläche vorhanden sind.

[0039] Als Silikonöl kann ein einzelnes Silikonöl oder eine Mischung aus mehreren Silikonölen eingesetzt sein, wobei vorteilhafterweise einzelne oder mehrere der Silikonöle dem Fachmann aus der Silikonchemie bekannte funktionelle Gruppen und/oder olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisen. Die erfindungsgemäß mögliche chemische Kopplung über kovalente Bindungen mit dem PTFE erfolgt dabei mit mindestens einigen Silikonölmolekülen in der Dispersion.

[0040] Erfindungsgemäß sind Silikonölmoleküle auch über funktionelle Gruppen am PTFE/mit den PTFE-Partikeloberflächen über kovalente Bindungen und/oder Salzbindungen chemisch gekoppelt und/oder nach einer Radikalreaktion der Radikale am PTFE mit den PTFE-Partikeloberflächen über kovalente Bindungen chemisch gekoppelt. Die Kopplung kann durch Reaktion mit den funktionellen Gruppen und/oder persistenten Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen der PTFE-Partikel realisiert sein, wobei als funktionelle Gruppen vor der Reaktion primär Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure-Gruppen und/oder Perfluoralkylengruppen vorhanden sind

und/oder sekundär nach polymeranalogen Umsetzungen durch Kopplungsreaktionen, wie Additions- und/oder Substitutionsreaktionen und/oder Pfpfungsreaktionen/Pfpf-(co-)polymerisation, alle bekannten funktionellen Gruppen vorhanden sein können. Durch die elektrostatische, negative Aufladung der PTFE-Partikel durch Scherung, z.B. während der Dispergierung des PTFE im Silikonöl, wird eine Abstoßung der PTFE-Partikel ohne und/oder mit chemisch über kovalente Bindungen gekoppelte Silikonölmoleküle untereinander erreicht, so dass eine stabile Silikonöl-PTFE-Dispersion erreicht wird, die sich lediglich unter dem Einfluss der Schwerkraft etwas verdichtet.

[0041] Die Wechselwirkung und Bindung der PTFE-Partikel mit dem Substrat oder der Substratoberfläche kann durch die elektrostatischen Ladungen am PTFE-Partikel initiiert und realisiert sein, wobei die Substratoberfläche den Gegenpol bildet. Vorteilhaft und bevorzugt ist eine Kopplung des PTFE an das Substrat/die Substratoberfläche über funktionelle (Kopplungs-)Gruppen durch chemische, d.h. kovalente/homöopolare und/oder ionische/heteropolare Bindungen.

[0042] Die am PTFE-Partikel aus dem Herstellungsprozess stammenden und/oder durch Strahlenmodifizierung und/oder durch nachfolgende polymeranaloge Reaktionen generierten funktionellen Gruppen gehen bei Kontakt mit einer Substratoberfläche chemische Bindungen ein, so dass eine stabile Verbindung mit der Substratoberfläche vorliegt, was für eine verbesserte und wirksamere Schmierwirkung sorgt.

[0043] Die vorliegende erfindungsgemäße Lösung ist aus dem Stand der Technik weder bekannt noch ist sie naheliegend. Im Gegensatz zur radikalischen Kopplung/Pfpfung von PTFE mit olefinisch ungesättigten Ölen ist eine radikalische Pfpfreaktion oder Pfpf-(co-)polymerisation von Silikonöl mit PTFE nicht bekannt. Stabile Silikonöl-PTFE-Dispersionen, die vorteilhafte Kopplung von Silikonöl als Diorganopolysiloxan mit PTFE unter den gewählten Verarbeitungsbedingungen zur Dispersionsstabilisierung und deren Einsatz sind aus dem Stand der Technik nicht bekannt oder naheliegend.

[0044] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Silikonöl-PTFE-Dispersion werden PTFE-(Mikro-)Pulver und Silikonöl unter Schereinwirkung dispergiert. Dabei kann erfindungsgemäß eine reaktive Dispergierung unter Schereinwirkung realisiert werden.

[0045] Erfindungsgemäß können die Silikonöl-PTFE-Dispersionen erstmals als Schmierstoffe mit verbesserter Wirkung in bewegten Teilen mit tribologischen Anforderungen bei höheren Temperaturen verwendet werden.

[0046] Durch die Dispergierung von PTFE-(Mikro-)Pulvern, die funktionelle Gruppen und/oder Radikale besitzen, unter Schereinwirkung und die realisierte elektrostatische Aufladung des PTFE wird eine sehr gute Stabilisierung der Silikonöl-PTFE-Dispersion erreicht.

[0047] Silikonöl zeigt aufgrund der aprotisch polaren Eigenschaften ein sehr ausgeprägtes Benetzungsverhalten mit Substratoberflächen, wie Glas, Keramik, Kunststoff oder Metall, besitzt jedoch schlechtere Schmierstoffeigenschaften als Kohlenwasserstoff-Schmierstoffe. Durch den erfindungsgemäßen Einsatz des erfindungsgemäßen stabil dispergierten PTFE in Silikonöl mit funktionellen Gruppen und/oder Radikalen und erfindungsgemäß modifiziert mit substratspezifischen Kopplungsgruppen wird die Schmierfähigkeit dieser erfindungsgemäßen Silikonöl-PTFE-Dispersion-Schmierstoffe deutlich verbessert.

[0048] Die erfindungsgemäßen stabilen Silikonöl-PTFE-Dispersionen zeigen auch nach Wochen und bei Verdünnung keine Sedimentationserscheinungen, d.h. es setzen sich die PTFE-Partikel nicht als nicht oder nur schwer aufwirbelbares/redispergierbares Sediment am Boden ab. Aufgrund der Schwerkraft kann in den erfindungsgemäßen Silikonöl-PTFE-Dispersionen eine Verdichtung der Dispersion erfolgen, die aber je nach Konzentration an dispergiertem PTFE-Mikropulver, der Art der dispergierten PTFE-Mikropulver (Emulsions- oder Suspensions-PTFE), der Modifizierung des PTFE (Strahlenmodifizierung und/oder Plasmamodifizierung und/oder chemische Modifizierung des PTFE-Mikropulvers durch polymeranaloge Umsetzungen über bekannte Additions- und/oder Substitutions- und/oder Radikalreaktionen nach der Plasma- und/oder Strahlenbehandlung) und den Verarbeitungsparametern im Dispergierprozess unterschiedlich lange dauert und mit unterschiedlicher Verdichtung erfolgt.

[0049] Die dispergierten PTFE-Partikel bleiben aber aufgrund der elektrostatischen Aufladung und der Modifizierung der PTFE-Partikel auch ohne zusätzliche Dispersions-(hilfs-)mittel/Detergenzien oder zusätzliche Redispersierungsaggregate im Schmiermittelsystem stabil dispergiert.

[0050] Eine chemische Kopplung von PTFE mit Silikonöl über kovalente Bindungen kann in/während der Silikonöl-Synthese und/oder nachträglich durch eine reaktive Umsetzung von Silikonöl mit PTFE realisiert werden. Die Kopplung erfolgt beispielsweise über funktionelle Gruppen direkt am PTFE, wie z.B. -COF und/oder -COOH und/oder Perfluoralkylengruppen. Die Kopplung kann aber auch über, an PTFE gekoppelte Silane und/oder Siloxane und/oder funktionelle Gruppen an Spacerketten realisiert werden, die am PTFE an den funktionellen Gruppen des PTFE und/oder durch radikalischen Pfropfreaktionen und/oder Pfropf-(co-)polymerisationen gekoppelt sind und dann die Kopplung über chemische Bindungen mit dem Silikonöl und/oder auch der Substratoberfläche eingehen.

[0051] Ebenso kann die Kopplung über chemische Bindungen über Radikalreaktionen der Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale des PTFE mit olefinisch ungesättigten Gruppen im Silikonöl, wie beispielsweise Silikonöl mit mindestens einer (Meth-)Acryl- und/oder Allyl- und/oder Vinylgruppe als End- und/oder Seitengruppe im Silikonölmolekül als reines Silikonöl oder im Gemisch mit Silikonöl, und/oder über Radikale, die aus der mechanochemischen Aktivierung durch die Scherbeanspruchung des Silikonöls während einer Dispergierung stammen, erfolgen.

[0052] Erfindungswesentlich für die Verbesserung der Schmierstoffwirkung der erfindungsgemäßen Silikonöl-PTFE-Dispersionen ist, dass neben den am PTFE direkt gekoppelten funktionellen Gruppen und/oder über am PTFE gekoppelten Spacergruppen mit funktionellen Gruppen immer noch mindestens zu Beginn des Schmierstoffeinsatzes freie funktionelle Gruppen und/oder Radikale am PTFE und/oder an dem am PTFE gekoppelten Spacer für eine chemische Kopplung mit einer Substratoberfläche vorliegen müssen, damit solche Gruppen und/oder Radikale für die kovalente Kopplung mit der Substratoberfläche zur Verfügung stehen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass ausreichend viele und/oder ausreichend reaktive freie Gruppen und/oder Radikale an den PTFE-Partikeln (direkt an den PTFE-Partikeln und/oder über Spacer am PTFE gekoppelt) vorliegen, damit die kovalenten Kopplungen stärker sind als die Wechselwirkung des Silikonöls mit der Substratoberfläche. Funktionelle (Kopplungs-)Gruppen sind beispielsweise vorteilhaft bei Metall-(substrat-)oberflächen. Radikale sind beispielsweise vorteilhaft bei Substratoberflächen mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen wie beispielsweise bei Elastomeren/Kautschuk.

[0053] Aufgrund der guten Benetzungseigenschaften von Silikonöl auf vielen Substratoberflächen sind diese Wechselwirkungen oft recht stark ausgeprägt, so dass eine solche Menge an PTFE-Partikeln mit einer Konzentration an freien aktiven Gruppen und/oder Radikalen vorliegen muss, dass diese das Silikonöl von der Substratoberfläche mindestens teilweise verdrängen und in Wechselwirkung und Reaktion mit der Substratoberfläche treten können, da ansonsten die schmierstoff-verbessernde Wirkung des PTFE ausbleibt/nicht wirksam wird.

[0054] Wie viel und welche Art von freien Gruppen und/oder Radikalen am PTFE eingesetzt werden müssen, hängt sowohl von der Art und Menge/Konzentration an Silikonöl als auch von der Art und Menge/Konzentration an PTFE und dessen Modifizierung sowie vom tribologischen System, in dem der Schmierstoff eingesetzt werden soll, d.h. auch von der Substratoberfläche, ab. Die Art und Menge/Konzentration an Silikonöl und PTFE kann aber mit einfachen und wenigen Versuchen experimentell durch entsprechende tribologische Tests für die speziell gewünschte Einsatzart, beispielsweise durch den Brugger-Test, ermittelt werden.

[0055] Bevorzugt ist, wenn die PTFE-(Mikropulver-)Partikel über die funktionellen Gruppen und/oder Radikale am PTFE durch chemische Kopplung über kovalente und/oder ionische/Salzbindungen an der Substratoberfläche verankert sind. Dadurch wird eine stabile Fixierung der PTFE-Partikel im Bereich der Substratoberfläche erreicht und damit eine stabile und langzeitwirksame Schmierwirkung.

[0056] Radikale und/oder funktionelle Gruppen am PTFE, die durch die Strahlenmodifizierung generiert wurden, werden bevorzugt zur Kopplung und Modifizierung des PTFE eingesetzt, um beispielsweise weitere Gruppen über radikalische Pfropfreaktionen und/oder polymeranaloge Umsetzungen/Reaktionen zu koppeln, die mit der Substratoberfläche in Wechselwirkung treten und/oder reagieren.

[0057] Derartige chemische Kopplungen in den erfindungsgemäßen Silikonöl-PTFE-Dispersionen werden über kovalente und/oder ionische Bindungen mit der Substratoberfläche realisiert, die abhängig von den, am PTFE vorhandenen und/oder über Spacergruppen am PTFE gekoppelten funktionellen (Kopplungs-)Gruppen an den PTFE-Pulverpartikeln und der chemischen Beschaffenheit der Substratoberfläche sind. Je nach vorhandenen und gewünschten Substratoberflächeneigenschaften und Schmiereigenschaften kann die Art und Konzentration an (Kopplungs-)Gruppen (funktionelle Gruppen und/oder Radikale) auf der PTFE-Partikeloberfläche mittels der Modifizierung des PTFE generiert und eingestellt werden.

[0058] Um die Schmierwirkung zu erhöhen, ist es erfindungsgemäß wichtig, dass die erfindungsgemäßen Silikonöl-PTFE-Dispersionen funktionelle (Kopplungs-)Gruppen am PTFE aufweisen, die beispielsweise als Carbonsäure- und/oder Carboxylat-Gruppen, Sulfonsäure- und/oder Sulfonat-Gruppen und/oder unsubstituierte und/oder speziell N-substituierte Sulfonamid-Gruppen, Sulfat-Gruppen, Phosphonat-Gruppen als Salz- und/oder (teil-)veresterte Gruppen, Phosphit-Gruppen als Salz- und/oder (teil-)veresterte Gruppen, und/oder Phosphat-Gruppen als Salz- und/oder (teil-)veresterte Gruppen vorliegen, und die geschützt oder reversibel blockiert nur für Reaktionen mit der Substratoberfläche befähigt sind. Besitzt das PTFE-Partikel zu wenig oder keine (Kopplungs-)Gruppen, die Wechselwirkungen und/oder Kopplungen/Bindungen mit der Substratoberfläche eingehen können oder sind die Wechselwirkungen im Vergleich zu den Silikonöl-Wechselwirkungen schwächer, so wird auch keine Wirkung des PTFE als Festschmierstoff erreicht, d.h. es wird keine Verbesserung der Schmiereigenschaften festgestellt, es wird folglich keine Erhöhung der Brugger-Werte gemessen, da das nicht auf der Substratoberfläche fixierte PTFE mit dem Silikonöl aus der tribologisch beanspruchten Zone „gedrückt“/herausgespült wird.

[0059] Die funktionellen (Kopplungs-)Gruppen, die am PTFE in der Silikonöl-PTFE-Dispersion direkt am PTFE gebunden und/oder über Spacerketten an die Oberfläche des PTFE-Partikels gekoppelt vorliegen, sind in einer separaten Modifizierung vor und/oder während der Dispergierung des PTFE mit dem Silikonöl am PTFE generiert worden.

– Solche funktionellen Gruppen sind beispielsweise niedermolekulare und/oder oligomere und/oder polymere (Poly-)Amino- und/oder Ammonium-Gruppen, wie z.B. Polyethylenimin und/oder Polyallylamin und/oder Polyamidamin und/oder radikalisch gepfropftes Poly-DMDAAC-(Poly-N,N-dimethyldiallylammoniumchlorid) oder (Poly-)Epoxy-Gruppen oder Oligo-/Polyamid-Ketten, wobei die Modifizierung der PTFE-Partikel hinsichtlich der Polarität so einzustellen ist, dass kein Agglomerieren oder Flocken der PTFE-Partikel eintritt.

– Solche funktionellen Gruppen sind beispielsweise auch Säure-(anhydrid-) Gruppen, wie beispielsweise Carbonsäuregruppen aus der Strahlenmodifizierung, und/oder über polymeranaloge Umsetzungen am PTFE gekoppelte Gruppen, wie z.B. über die radikalische Kopplung von (Meth-)Acrylsäure-(anhydrid-) und/oder Ölsäure- und/oder Fumarsäure- und/oder Maleinsäure-(anhydrid-)Gruppen und/oder Crotonsäure.

– Solche funktionellen Gruppen sind beispielsweise auch Säurehalogenid- und/oder Säure-(anhydrid-) Gruppen und deren Derivate, beispielsweise als (teil-)veresterte und/oder Salz-Gruppen, die z.B. über die radikalische Kopplung von Styrolsulfonsäurehalogenid- und/oder Styrolsulfonsäure- und/oder Styrolsulfonat- und/oder unsubstituierte und/oder speziell N-substituierte Styrolsulfonsäureamid-Gruppen und/oder die über die radikalische Kopplung olefinisch ungesättigter Gruppen von Phosphonsäureester-Gruppen und/oder Phosphonat-Gruppen als (teil-) veresterte und/oder Salz-Gruppen und/oder Phosphit-Gruppen als (teil-) veresterte und/oder Salz-Gruppen, wie Dialk(en)ylhydrogenphosphit-Gruppen (z.B. Dioleylhydrogenphosphit) und/oder Phosphorsäureester- und/oder Phosphat-Gruppen als (teil-)veresterte und/oder Salz-Gruppen (z.B. Di-/Trioleylphosphat) gebunden vorliegen.

– Solche funktionellen Gruppen sind beispielsweise auch über polymeranaloge Umsetzungen über Substitutionsreaktionen am PTFE und/oder über Additionsreaktionen an PTFE-Perfluoralkylengruppen gebundene funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäure-, Carboxylat-, Sulfonsäurehalogenid-, Sulfonsäure-, Sulfonat-, unsubstituierte und/oder speziell N-substituierte Sulfonsäureamid-, Phosphonsäure-Gruppen als (teil-)veresterte und/oder Salz-Gruppen, Phosphit-Gruppen als (teil-) veresterte und/oder Salz-Gruppen, Phosphat-Gruppen als (teil-)veresterte und/oder Salz-Gruppen oder (Poly-)Amin-, Polyamidamin-, Oligo-/Polyamid-Gruppen oder (Poly-)Epoxy-Gruppen.

– Als funktionelle Gruppen können auch kopplungsfähige Silan-Derivate, beispielsweise als Dimethylchlorosilan- und/oder Methylchlorosilan- und/oder Trichlorosilan- und/oder Dimethylmethoxysilan- und/oder Methylmethoxysilan- und/oder Trimethoxysilan- und/oder Dimethylacetoxysilan- und/oder Methylacetoxysilan- und/oder Triacetoxysilan-Gruppen, die als Alkylsilan- und vorzugsweise als Propylsilan- und/oder Arylsilan-Gruppen am PTFE gebunden oder über eine Spacergruppe am PTFE gekoppelt vorliegen, eingesetzt werden. Die Kopplung der Silane an das PTFE kann vor oder während der Dispergierung radikalisch über olefinisch ungesättigte Doppelbindungen und/oder über funktionelle Gruppen wie Amino- (z.B. als 3-Aminopropylsilan-Derivat) oder Epoxy-/Glycidylgruppen (z.B. als 3-Glycidoxypropylsilan-Derivat) erfolgen.

[0060] Es kann während der Anwendung durch reaktive Umsetzung beispielweise beim Einsatz bei höheren Temperaturen auch eine geringere Menge und/oder andere Art von funktionellen (Kopplungs-)Gruppen oder Restgruppen am PTFE in der erfindungsgemäßen Silikonöl-PTFE-Dispersionen vorliegen, die keine ausreichende Verbindung mit einer Substratoberfläche mehr aufweisen. Aufgrund ihrer Art und Menge an funktionellen (Kopplungs-)Gruppen oder Radikalen können diese PTFE-Partikel nicht oder nicht in ausreichendem Maße mit der Substratoberfläche in Wechselwirkung treten und koppeln, da sie bereits mit dem Silikonöl in einer solchen Konzentration reagiert haben und damit blockiert und deaktiviert sind, so dass die notwendige

wirksame Konzentration unterschritten ist. In diesem Falle kann die erfindungsgemäß erreichbare bessere Schmierwirkung dadurch erreicht werden, dass die funktionellen Gruppen und/oder Radikale, die auch mit dem Silikonöl wechselwirken und reagieren können, zu Beginn der Anwendung unter solchen Bedingungen eingesetzt werden, dass die PTFE-Partikel vor der Reaktion und Blockierung mit dem Silikonöl mit der Substratoberfläche wechselwirken und reagieren. Dies kann beispielsweise bei der Herstellung der Silikonöl-PTFE-Dispersionen über das Temperatur-Zeit-Regime oder im jeweiligen tribologischen (Einsatz-)System über definierte Vorbehandlungs- und Anfahrbedingungen gesteuert werden.

[0061] Beispielsweise kann dies bei Einsatz von strahlenmodifiziertem PTFE zur Herstellung der Dispersionen durch gezielte Nutzung der unterschiedlichen Reaktionen der Radikale und der funktionellen Gruppen am PTFE-(Mikro-)Pulver erreicht werden, was nachfolgend an zwei Möglichkeiten/Grenzfällen erläutert wird:

(a) Reaktion der Radikale unter Erhalt der funktionellen (Kopplungs-)Gruppen zur und/oder Reaktion mit der Substratoberfläche – die Radikale koppeln mit olefinisch ungesättigten Gruppen und/oder mit mechanochemisch, im reaktiven Dispersionsprozess, beispielsweise mit einem Ultra-Turrax generierten Radikalen im Silikonöl zur PTFE-Modifizierung und Dispergierung. Die funktionellen Gruppen am PTFE, vorzugsweise reversibel blockiert/geschützt, bleiben in der Form weitestgehend erhalten und/oder werden vor und/oder während der reaktiven Umsetzung mit Agenzien modifiziert, so dass sie im Tribosystem eine Kopplung mit der Substratoberfläche eingehen.

(b) Reaktion der funktionellen Gruppen unter Kopplung mit dem Silikonöl und Modifizierung der PTFE-Partikel über Radikal-(pfpf-)reaktionen/Radikalkopplung mit olefinisch ungesättigten Agenzien mit (kopplungs-)aktiven, funktionellen Gruppen/Kopplungsfunktionen zur Reaktion mit der Substratoberfläche.

Im Fall (b) kann die radikalische Modifizierung des PTFE vor und/oder durch Zusatz geeigneter Agenzien während der reaktiven Dispergierung erfolgen.

[0062] Durch erfindungsgemäß vorliegende funktionelle Gruppen und Radikale wird eine chemische Kopplung über kovalente und/oder Salzbindungen zwischen dem PTFE und der Substratoberfläche zur Verbesserung der Schmiereigenschaften erzeugt. Durch die chemische Kopplung über kovalente und/oder Salzbindungen von PTFE-Partikeln auf der Substratoberfläche werden die Schmierstoffeigenschaften solcher Silikonöl-PTFE-Dispersionen auch noch dadurch verbessert, dass das PTFE zusätzlich als (Silikon-)Öl-Speicher fungiert. Beispielsweise können der Silikonöl-PTFE-Dispersion weitere, mit dem Silikonöl wenig oder unverträgliche Öle/Schmierstoffe, wie z.B. PAO und/oder Mineralöl(e) und/oder PFPE (Perfluorpolyether-Öl(e)) und/oder Esteröl (e), in einer Größenordnung von bis zu 5 Masse-%, bezogen auf die eingesetzte PTFE-Menge, zugesetzt sein, die sich vorzugsweise an der PTFE-Partikeloberfläche befinden oder in die amorphen PTFE-Oberflächenbereiche an-/einlagern und die Schmiereigenschaften verbessern.

[0063] Durch eine Bindung des PTFE über Kopplung mit der Substratoberfläche werden höhere Bragger-Werte generiert, was die Verbesserung der Schmierstoffeigenschaften widerspiegelt. Dabei können auch vorbehandelte Substratoberflächen eingesetzt werden.

[0064] Stabile Silikonöl-PTFE-Dispersionen sind erfindungsgemäß aus einem Silikonöl oder einem Gemisch aus Silikonölen unterschiedlicher Viskosität, ohne und/oder mit einer und/oder mehreren olefinisch ungesättigten Doppelbindung(en) gleicher oder unterschiedlicher Struktur und/oder mit einer und/oder mehreren funktionellen Gruppe(n) gleicher oder unterschiedlicher Struktur, wie beispielsweise Amino-, Hydroxy-, Thiohydroxy-, Isocyanat- oder Epoxy-/Glycidylgruppen, im Silikonölmolekül zur chemischen Kopplung mit dem PTFE herstellbar, wobei aus dem Stand der Technik bekannt ist, welche funktionellen Gruppen entsprechend der Reaktivität und möglichen Reaktionen unter welchen Bedingungen im Gemisch verwendet werden können. So ist es vorteilhaft, ein Silikonöl ohne Doppelbindungen mit einem vinylterminierten Silikonöl in der Konzentration von mindestens 1 % und vorteilhaft von 10 % zu mischen/verschneiden, um beispielsweise eine radikalische Kopplung mit strahlenmodifiziertem PTFE zu generieren.

[0065] Als PTFE werden vorteilhafterweise (Mikro-)Pulver eingesetzt, die durch eine Elektronen- und/oder Gamma-Strahlenmodifizierung hergestellt wurden, wie beispielsweise das Zonyl® MP1100 und/oder Zonyl® MP1200 von DuPont und/oder in einem speziellen PTFE-Polymerisationsprozess hergestellt wurden, wie beispielsweise das Zonyl® MP1600 von DuPont und/oder das TF 9207 von 3M/Dyneon, die vorteilhaft nachträglich mit Elektronen- und/oder Gamma-Strahlung mit mindestens 50 kGy modifiziert wurden, und/oder durch thermomechanischen Abbau hergestellt wurden, wie beispielsweise das TF 9205 von 3M/Dyneon, das vorteilhaft nachträglich mit Elektronen- und/oder Gamma-Strahlung mit mindestens 50 kGy modifiziert wurde.

[0066] Die (Mikro-)Pulver können in reiner Form oder als Gemisch eingesetzt werden.

[0067] Vorteilhaft ist der Einsatz von strahlenmodifiziertem PTFE-Mikropulver aus PTFE-Emulsionspolymer und/oder PTFE-Suspensionspolymer aus PTFE-Primärware/virginalem (also ursprünglichem) PTFE und/oder PTFE-Recyclat/Regenerat/Sekundärware oder Gemischen davon. Beispielsweise können die Mikropulver vor dem Einsatz nach bekannten Verfahren chemisch modifiziert und somit funktionellen Gruppen ausgerüstet werden.

[0068] Vorteilhaft ist auch der Einsatz von PTFE als PTFE-Primärware, wie beispielsweise mit 500 kGy Gamma-bestrahltem TF 2025 und/oder TF 1750 (3M/Dyneon), und/oder mit 700 kGy Gamma-bestrahltem PTFE-Rezyklat/Regenerat aus der Zerspannung von Halbzeugen. Unbestrahltes PTFE als Rohpolymer (Primärware wie z.B. TF 2025 oder TF 1750 und/oder PTFE-Sekundärware) sollte vorteilhaft durch Elektronen- oder Gamma-Strahlenmodifizierung in Gegenwart von (Luft-)Sauerstoff mit mindestens 50 kGy nach bekannten Verfahren modifiziert werden, da die Dispersionsstabilität nur durch elektrostatische Aufladung des PTFE nicht zu ausreichend stabilen Silikonöl-PTFE-Dispersionen führen kann und nach Lagerung oder Lagerzeiten von wenigen Tagen eine teilweise oder vollständige Sedimentation des PTFE auftreten kann.

[0069] Beim Einsatz von strahlenmodifiziertem PTFE-Mikropulver aus PTFE-Suspensionspolymer und/oder thermomechanisch abgebautem PTFE und/oder von PTFE-Mikropulver aus einem speziellen PTFE-Polymerisationsprozess und/oder bestrahltem PTFE-Rezyklat entstehen unter bekannten Verarbeitungsbedingungen bei Schereinwirkung stabile Silikonöl-PTFE-Dispersionen ohne Sedimentation. Jedoch wird in Abhängigkeit von der PTFE-Konzentration, den PTFE-Mikropulvereigenschaften und den Herstellungsbedingungen bei diesen Dispersionen allgemein eine etwas höhere Verdichtung (V) der Dispersion beobachtet, d.h. das Volumen der Silikonöl-PTFE-Dispersionen kann bei gleicher eingesetzter PTFE-Menge im Silikonöl nach der Verdichtung unterschiedlich sein.

[0070] Mit der Verdichtung (V) nach Gleichung 1 kann qualitativ der Zustand in der Dispersion bei vorgegebener konstanter PTFE-Menge und konstantem Silikonölvolumen morphologisch vergleichbarer Ausgangsprodukte beschrieben werden. Je geringer die Verdichtung V der Silikonöl-PTFE-Dispersion ist, umso größer sind die Abstände der PTFE-Partikel, was qualitative Rückschlüsse auf die PTFE-Partikelgrößen- und Partikelgrößenverteilung und/oder die elektrostatischen Abstoßungs-/Wechselwirkungskräfte zwischen den PTFE-Partikeln in der Dispersion zulässt und die Beschreibung von Veränderungen in Abhängigkeit von der Zeit ermöglicht. Eine stabile Silikonöl-PTFE-Dispersion liegt dann vor, wenn keine Sedimentation des PTFE als abgesetzte feste, schwer aufwirbelbare Schicht/Sediment eintritt. Tritt Sedimentation auf, gilt diese Beziehung nicht.

[0071] Diese qualitative Beschreibung kann auch für andere Öl-PTFE-Dispersionen verwendet werden.

[0072] Zur Bestimmung der Verdichtung wird die Dispersion nach der Herstellung oder frisch homogenisiert beispielsweise in eine 10 ml Mensur (Skalenlänge ≥ 10 cm) abgefüllt, verschlossen und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Bei niedrigviskosen (Silikon-)Ölen wird die Dispersion vorzugsweise 1 Woche und bei höherviskosen (Silikon-)Ölen mindestens 4 Wochen stehen gelassen, so dass sich ein Gleichgewichtszustand hinsichtlich der Dispersionsverdichtung ausbilden/einstellen kann. Wenn nach einer weiteren Woche keine Veränderung nachweisbar ist, kann der Wert X in Gl. 1 für die V-Berechnung verwendet werden. Die Dispersion verdichtet sich aufgrund der Schwerkraft ohne Sedimentation (als notwendige Randbedingung), d.h. es bildet sich über der PTFE-Dispersion eine klare Silikonölphase, wobei die Dicke der Schicht, d.h. das Volumen der Dispersion primär von der PTFE-Konzentration und den oben beschriebenen Parametern (Art des eingesetzten PTFE-Mikropulvers, vom verwendeten (Silikon-)Öl und von den Herstellungs-/Reaktionsbedingungen während der vorzugsweise reaktiven Dispergierung) abhängig ist. Die Verdichtung V wird aus dem Verhältnis von Volumen der Silikonöl-PTFE-Dispersion zu Gesamtvolumen der Probe ermittelt.

[0073] Sollen Dispersionen mit unterschiedlichen PTFE-Anteilen, wie beispielsweise bei einer Verdünnung, betrachtet werden, so wird V noch mit dem Quotienten aus dem Volumen des eingesetzten PTFE (A in cm^3) und dem Volumen der Summe aus eingesetztem PTFE und (Silikon-)Ölphase ($A + B$ in cm^3) multipliziert, was dann den Verdichtungsbruch VB ergibt. Damit werden unterschiedliche Konzentrationen bei der Herstellung oder auch die Konzentrationsänderung des PTFE z.B. bei der Verdünnung berücksichtigt.

[0074] Beim Ansatz von 5 g PTFE in 50 g Silikonöl besitzt das PTFE einen Volumen(feststoff)anteil von ca. 4,4 Vol.-%.

Gleichung 1: Verdichtung V [in Vol.-%] zur vergleichenden Betrachtung bei konstanter PTFE-Menge in einem vorgegebenen Silikonöl-Volumen

$$V \text{ [Vol.-%]} = \frac{X \text{ [ml]}}{Y \text{ [ml]}} \cdot 100 \%$$

Gleichung 2: Verdichtungsbruch VB bei variierender PTFE-Konzentration

$$VB \text{ [Vol.-%]} = \frac{X \text{ [ml]} \cdot A \text{ [cm}^3\text{]}}{Y \text{ [ml]} \cdot (A + B) \text{ [cm}^3\text{]}} \cdot 100 \% = V \text{ [Vol.-%]} \frac{A \text{ [cm}^3\text{]}}{(A + B) \text{ [cm}^3\text{]}}$$

V in Vol.-% Verdichtung

VB in Vol.-% Verdichtungsbruch

X in ml Volumen der (Silikon-)Öl-PTFE-Phase

Y in ml Gesamtvolumen der zu messenden Probe: V = 10 ml

A in cm³ Volumen des eingesetzten PTFE V_{PTFE} , berechnet aus der PTFE-Einwaage m_{PTFE} und der Dichte von PTFE mit $\rho_{\text{PTFE}} = 2,16 \text{ g/cm}^3$:

$$V_{\text{PTFE}} = m_{\text{PTFE}} / \rho_{\text{PTFE}}$$

B in cm³ Volumen der eingesetzten (Silikon-)Ölmenge

[0075] Die Ausbildung und Verdichtung der Silikonöl-PTFE-Dispersion wird durch die PTFE-Mikropulvereigenschaften, speziell die Zerteilung des PTFE, die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung (abhängig von der Art des eingesetzten PTFE-Mikropulvers) und die Konzentration an Radikalen und/oder polaren und/oder funktionellen Gruppen am PTFE, und/oder durch gegebenenfalls durch chemische Modifizierung über polymeranaloge Reaktionen veränderten PTFE-Mikropulvereigenschaften und/oder durch die reaktive Silikonölkompabilisierung des PTFE und durch die Herstellungsparameter bei der reaktiven Dispergierung, sowie von der Art des verwendeten Silikonöls zur Herstellung der Dispersion beeinflusst, d.h. ist demzufolge von mehreren komplex miteinander zusammenhängenden Faktoren abhängig. Das Verhältnis von Volumen der verdichteten Silikonöl-PTFE-Dispersion zu Volumen des klaren Silikonöls hängt auch maßgeblich von den Herstellungsbedingungen der Dispersion, d.h. von den (Reaktions-)Bedingungen während der (reaktiven) Dispergierung (von der Temperatur im (Reaktions-)System und der Zeit der Dispergierung allgemein und vor allem den Temperaturen, der Scherrate und der (Reaktions-)Zeit) ab.

[0076] Durch Ladungstrennung während der Dispergierung unter Scherung (innere Reibung im Dispergiersystem durch intensives Rühren und/oder Ultraschall) erfolgt eine negative Aufladung der PTFE-Partikel, die zur Abstoßung der PTFE-Partikel in der Dispersion und zur stabilen Dispergierung des PTFE im Schmiermittelsystem führt. Die positiven Ladungen in der Silikonölphase werden über Erdung beispielweise durch eine geerdete metallische Gefäßwandung und/oder das Rühraggregat und/oder einen separaten Erdungspol-/Elektrode abgeführt/abgeleitet, wodurch in der Dispersion ein negativer Ladungsüberschuss, konzentriert in den PTFE-Partikeln, entsteht. Die elektrostatische Aufladung der PTFE-Partikel im Silikonöl ist primär die treibende Kraft zur Verhinderung der PTFE-Sedimentation.

[0077] Auch bei Verdünnung der Silikonöl-PTFE-Dispersion tritt keine Sedimentation ein. Vorteilhafterweise sollte die verdünnte Silikonöl-PTFE-Dispersion noch einmal scherend durch beispielsweise Ultra-Turrax und/oder Kollidmühle und/oder Ultraschalltechnik behandelt, d.h. dispergiert werden. Nach dem Verdichtungsprozess wird nur eine konzentrationsbedingte geringere Dispersionsschichtdicke der Silikonöl-PTFE-Dispersion erhalten.

[0078] Neben der Verbesserung der Schmiereigenschaften besitzen speziell modifizierte Silikonöl-PTFE-Schmierstoffe das Potenzial für die Realisierung von verbesserten Einlauf- und Notlauf-eigenschaften durch kombinierte, elektrostatische Wechselwirkungen und chemische Bindungen der modifizierten PTFE-Komponente mit den Reibflächen/-kontaktpartnern, wie z. B. in Getrieben (Steuergetriebe, Getriebe zur Kraftübertragung), Lagern (Kugellager, Wälzkörperlager und Gleitlager) etc. Als vorteilhaft hat sich die Ausrüstung der PTFE-Partikel mit solchen funktionellen Gruppen herausgestellt, die nicht zu einer starken Wechselwirkung miteinander, um einer Agglomeratbildung der PTFE-Partikel möglichst vorzubeugen, aber zur chemischen

Bindung über Salz- und/oder kovalente Bindungen mit der Substratoberfläche befähigt sind. Solche funktionelle Gruppen sind beispielsweise radikalisch an die PTFE-Mikropulverpartikel gekoppelte Diolelylhydrogenphosphitgruppen.

[0079] Ist die Konzentration an funktionellen Gruppen mit polaren Wechselwirkungen und/oder ist die Wechselwirkung dieser Gruppen miteinander zu hoch, so können die elektrostatischen Abstoßungskräfte überwunden werden und es kommt zur Agglomerat-Bildung und/oder Flockung und möglicherweise auch zur Sedimentation. Eine allgemeingültige Angabe zu den Parametern ist aufgrund der verschiedenen, komplex zusammenhängenden Eigenschaften zwischen Partikelgröße, Konzentration an Radikalen und/oder funktionellen Gruppen, der PTFE-Modifizierung und den unterschiedlichen Wechselwirkungen und Wechselwirkungsmechanismen nicht möglich. Die entsprechend den konkreten Einsatzbedingungen gewünschten Eigenschaften können relativ einfach und schnell in wenigen Versuchen z.B. mittels Brugger-Test (DIN 51 347), VKA-Test (Vier-Kugel-Apparat, Test nach DIN 51 350) oder Almen-Wieland-Test ermittelt und das technologische Fenster eingegrenzt werden. Ebenso können dadurch die Eigenschaften hinsichtlich Gleitreibung und Verschleiß optimiert werden.

[0080] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung besteht darin, dass die erfindungsgemäßen Dispersionen beispielsweise auch zu (Silikon-)Fetten weiterverarbeitet werden können, bei denen das PTFE nicht zu Verklumpungen neigt, und zusätzlich in diesen Fetten mit der Substratoberfläche über kovalente Bindungen und/oder Salzbindungen chemisch koppeln können.

[0081] Ebenfalls ist bei der erfindungsgemäßen Lösung vorteilhaft, dass die Stabilität der Silikonöl-PTFE-Dispersion als spezielles Schmiermittelsystem ohne Additive/Zusatzstoffe und Hilfseinrichtungen zur Redispergierung des ansonsten sedimentierenden PTFE in silikonölgeschmierten Kraftübertragungseinrichtungen deutlich verbessert werden kann. Vor allem bei langsam laufenden Aggregaten, d.h. bei niedrigen Gleitgeschwindigkeiten wirkt sich dieses System gegenüber dem reinen Silikonöl vorteilhaft aus.

[0082] Ferner ist die Nichtbrennbarkeit von Silikonöl und folglich der Schmiermittel-Dispersion für technische Anwendungen vorteilhaft. Wird das Silikonöl durch Druck der Reibpartner/(Tribo-)Komponenten aus dem Spalt verdrängt, stehen diese Reibpartner/Komponenten mehr oder minder in direktem Kontakt und es kommt durch die erhöhte (Festkörper-)Reibung zu Energieverlusten und zu einem erhöhten Verschleiß. Die erfindungsgemäßen, stabilen Silikonöl-PTFE-Dispersionen besitzen dann verbesserte Schmierstoffeigenschaften im Vergleich zum reinen Silikonöl und gewährleisten unter solchen Bedingungen, dass zwar das Silikonöl im Spalt verdrängt wird, jedoch dass das mit den Reibpartnern/Substratoberflächen chemisch über kovalente Bindungen und/oder Salzbindungen fixierte PTFE mit den besonderen Eigenschaften als Festschmierstoffkomponente in dieser Silikonöl-PTFE-Dispersion im Reibspalt vorteilhaft zur Wirkung kommt und so die Reibungskoeffizienten und auch der Verschleiß gesenkt werden.

[0083] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Vergleichsbeispiel 1:

[0084] In einem 100 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Flügelrührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 5 g PTFE-Mikropulver TF 9205 (3M/Dyneon, unbestrahlt) und 50 g Silikonöl (Siliconöl NM 1-100, Heinrich Steinborn Mineralöl & Service GmbH Dresden) vorgelegt und 10 min unter Stickstoffspülung mit 500 U/min gerührt. Anschließend wird das Gemisch auf eine Temperatur von 120 °C erwärmt und 1 Stunde bei 1.000 U/min gerührt. Nach Abschalten des Rührers setzt sich das PTFE relativ schnell ab. Nach dem Abkühlen wird die Dispersion durch Schütteln homogenisiert und in eine 10 ml Mensur mit Schliff abgefüllt und verschlossen. Der Rest wird in ein Schraubglas abgefüllt und verschlossen.

[0085] Schon nach 4 Stunden hat sich im Schraubglas ein schwer aufwirbelbares PTFE-Sediment gebildet, weshalb kein V-Wert ermittelt wurde.

[0086] Als Brugger-Wert wurde analog zum reinen Silikonöl ein Wert von < 20 MPa ermittelt. Nach 5-maliger Extraktion der extrahierbaren Silikonölbestandteile lag IR-spektroskopisch ein silikonölfreies PTFE-Produkt vor.

Vergleichsbeispiel 2:

[0087] In einem 100 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Ultra-Turrax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 5 g PTFE-Mikropulver Zonyl MP® 1100 (DuPont, bestrahlt) und 50 g Silikonöl (Silikonöl NM 1–100, Heinrich Steinborn Mineralöl & Service GmbH Dresden) vorgelegt und 10 min unter Stickstoffspülung bei Drehzahlen von ca. 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Drehzahl auf 10.000 U/min erhöht, auf 200 °C erwärmt und 15 min bei 200°C intensiv gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Dispersion in eine 10 ml Mensur mit Schliff abgefüllt und verschlossen. Der Rest wird in ein Probeglas abgefüllt und verschlossen.

[0088] Nach 1 Woche hat sich nur eine verdichtete Silikonöl-PTFE-Dispersion ohne Sediment im Probeglas gebildet.

[0089] Als Brugger-Wert wurde analog zum reinen Silikonöl ein Wert von < 20 MPa ermittelt, was eine zu geringe Wechselwirkung oder Kopplung der PTFE-Partikel mit der Substratoberfläche belegt.

[0090] Nach 5-maliger Extraktion der extrahierbaren Silikonölbestandteile konnten IR-spektroskopisch anhand charakteristischer Absorptionsbanden im Differenzspektrum Silikonöreste am PTFE nachgewiesen werden. Als Wert für die Verdichtung wurde $V = 50$ Vol.-% ermittelt. Die im Oktober 2008 hergestellte Probe zeigt auch nach 3 Jahren zwar keine Sedimentation, was die Stabilität der Silikonöl-PTFE-Dispersion durch die elektrostatische Abstoßung der PTFE-Partikel belegt, jedoch wurden während der reaktiven Dispersion die funktionellen Gruppen blockiert, wodurch keine Verbesserung der Schmierwirkung aufgrund der fehlenden Wechselwirkung und/oder Kopplung mit der Substratoberfläche erreicht wurden.

Vergleichsbeispiel 3:

[0091] Analog zu Vergleichsbeispiel 2 werden 5 g PTFE-Mikropulver Zonyl MP® 1200 (DuPont) in 50 g Silikonöl dispergiert und nachbehandelt.

[0092] Nach 1 Woche hat sich nur eine verdichtete Silikonöl-PTFE-Dispersion ohne Sediment im Probeglas gebildet.

[0093] Als Brugger-Wert wurde analog zum reinen Silikonöl ein Wert von < 20 MPa ermittelt, was analog zu Vergleichsbeispiel 2 eine zu geringe Wechselwirkung oder Kopplung der PTFE-Partikel mit der Substratoberfläche belegt.

[0094] Als Wert für die Verdichtung wurde $V = 30$ Vol.-% ermittelt, das auf die Partikelgröße des eingesetzten, bestrahlten PTFE-Suspensionspolymers zurückzuführen ist. Die 2008 hergestellte Probe zeigte auch nach 3 Jahren keine Sedimentation, was die Stabilität der Dispersion belegt.

Vergleichsbeispiel 4:

[0095] Analog zu Vergleichsbeispiel 2 werden 5 g PTFE-Mikropulver Zonyl MP® 1600 (DuPont) in 50 g Silikonöl (Polydimethylsiloxan DC 200, Fluka, Viskosität ~ 500 mPa·s bei 25 °C, Dichte $\rho = 1$ g/cm³ bei 20 °C) bei < 100 °C dispergiert und nachbehandelt.

[0096] Nach 1 Woche hat sich nur eine verdichtete Silikonöl-PTFE-Dispersion ohne Sediment im Probeglas gebildet.

[0097] Als Brugger-Wert wurde ein Wert von < 20 MPa ermittelt, was analog zu Vergleichsbeispiel 2 eine zu geringe Wechselwirkung oder Kopplung der PTFE-Partikel aufgrund der zu geringen Konzentration an Kopplungsgruppen mit der Substratoberfläche belegt.

[0098] Als Wert für die Verdichtung wurde $V = 46$ Vol.-% ermittelt, das auf die Primärpartikelgröße des eingesetzten, unbestrahlten PTFE-Emulsionspolymers zurückzuführen ist. Die 2008 hergestellte Probe zeigte auch nach 3 Jahren keine Sedimentation, was die Stabilität der Dispersion belegt.

Beispiel 1:

[0099] In einem 100 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Ultra-Turrax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 5 g PTFE-Mikropulver Zonyl MP® 1100 (kommerziell bestrahlt, DuPont), das in einer vorgelagerten Modifizierungsreaktion durch radikalische Kopplung mit Diolelylhydrogenphosphit (Duraphos AP 240L) analog zu DE 10 2007 055 927 A1 modifiziert und separiert wurde, und 50 g Silikonöl (Silikonöl NM 1–100, Heinrich Steinborn Mineralöl & Service GmbH Dresden) vorgelegt und 10 min unter Stickstoffspülung bei Drehzahlen von 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Drehzahl auf 10.000 U/min erhöht, auf 130 °C erwärmt und 1 Stunde bei 130°C intensiv gerührt.

[0100] Nach dem Abkühlen wird die Dispersion in eine 10 ml Mensur mit Schliff abgefüllt und verschlossen. Der Rest wird in ein Probeglas abgefüllt und verschlossen. Nach 1 Woche hat sich nur eine verdichtete Silikonöl-PTFE-Dispersion ohne Sediment im Probeglas gebildet. Als Wert für die Verdichtung wurde $V = 75$ Vol.-% ermittelt, das auf die Partikelgröße dieses modifizierten PTFE-Emulsionspolymers zurückzuführen ist.

[0101] Als Brugger-Wert wurde ein Wert von 57 MPa ermittelt, was die verbesserte Wechselwirkung und Kopplung der PTFE-Partikel mit der Substratoberfläche aufgrund der Modifizierung belegt.

Beispiel 2:

[0102] In einem 100 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Zahnscheiben-Rührer (Dispermat) und einem kurzen Rückflusskühler werden 7,5 g elektronenstrahlmodifiziertes PTFE-Mikropulver TF 2025 (3M/Dyneon-Ausgangsprodukt mit 500 kGy unter Luftsauerstoff elektronenbestrahlt), 0,25 g Diolelylhydrogenphosphit (Duraphos AP 240L) und 50 g Silikonöl (Silikonöl NM 1–100, Heinrich Steinborn Mineralöl & Service GmbH Dresden) vorgelegt und 10 min unter Stickstoffspülung bei Drehzahlen von 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Drehzahl auf 15.000 U/min erhöht, auf 130 °C erwärmt und 3 Stunden bei 130 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Dispersion in eine 10 ml Mensur mit Schliff abgefüllt und verschlossen. Der Rest wird in ein Probeglas abgefüllt und verschlossen. Nach 1 Woche hat sich nur eine verdichtete Silikonöl-PTFE-Dispersion ohne Sediment im Probeglas gebildet. Als Wert für die Verdichtung wurde $V = 70$ Vol.-% ermittelt.

[0103] Als Brugger-Wert wurde ein Wert von 65 MPa ermittelt.

[0104] Nach 5-maliger Extraktion der extrahierbaren Silikonölbestandteile konnten IR-spektroskopisch im Differenzspektrum Reste an Silikonöl und gekoppeltem Diolelylhydrogenphosphit am PTFE nachgewiesen werden.

Beispiel 3:

[0105] In einem 100 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Ultra-Turrax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 5 g PTFE-Mikropulver Zonyl MP® 1100 (DuPont), das in einer vorgelagerten Modifizierungsreaktion durch radikalische Kopplung mit Dracowol analog zu DE 10 2007 055 927 A1 modifiziert und separiert wurde, und 50 g Silikonöl (Silikonöl NM 1–100, Heinrich Steinborn Mineralöl & Service GmbH Dresden) vorgelegt und 10 min unter Stickstoffspülung bei Drehzahlen von 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Drehzahl auf 10.000 U/min erhöht und 15 min bei < 50 °C intensiv gerührt. Abschließend werden 2 Tropfen Phosphorsäure (85 %-ig) zugegeben und 2 Minuten bei 5.000 U/min gerührt. Die Dispersion wird in eine 10 ml Mensur mit Schliff abgefüllt und verschlossen. Der Rest wird in ein Probeglas abgefüllt und verschlossen.

[0106] Nach 1 Woche hat sich nur eine verdichtete Silikonöl-PTFE-Dispersion ohne Sediment im Probeglas gebildet. Als Wert für die Verdichtung wurde $V = 65$ Vol.-% ermittelt.

[0107] Als Brugger-Wert wurde ein Wert von 45 MPa ermittelt, was eine verbesserte Wechselwirkung und Kopplung der PTFE-Partikel mit der Substratoberfläche belegt.

Beispiel 4:

[0108] In einem 100 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Dispermat/Zahnscheibenrührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 5 g modifiziertes PTFE-Mikropulver (separiert aus einer chemisch kompatibilisierten Esteröl-PTFE-Dispersion, hergestellt in einer vorgelagerten Modifizierungs-

reaktion durch radikalische Kopplung des Esteröls TMP 05 und 2 Ma.-% Dioleylhydrogenphosphit (Duraphos AP 240L) mit 17,5 Ma.-% Zonyl® MP1100 (DuPont) analog zu DE 10 2007 055 927 A1 als modifiziertes PTFE-Mikropulver) und 50 g Silikonöl (Siliconöl NM 1–100, Heinrich Steinborn Mineralöl & Service GmbH Dresden) vorgelegt und 10 min unter Stickstoffspülung bei Drehzahlen von 10.000 U/min dispergiert.

[0109] Die Dispersion wird in eine 10 ml Mensur mit Schliff abgefüllt und verschlossen. Der Rest wird in ein Probeglas abgefüllt und verschlossen. Nach 1 Woche wurde eine Verdichtung von 45 Vol.-% gefunden.

[0110] Als Brugger-Wert für diese Dispersion wurde ein Wert von 54 MPa ermittelt (im Vergleich zum Brugger-Wert von reinem TMP 05 mit 23 MPa).

Beispiel 5a:

[0111] In einem 100 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Dispermat/Zahnscheibenrührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 5 g PTFE-Pulver Recyclat 07 (PTFE-Suspensionspolymer-Rezyklat aus spanender Verarbeitung von Halbzeugen, sortenrein, zerkleinert, mit 700 kGy Gamma bestrahlt) und 0,5 ml Duraphos AP 240L in 50 g Silikonöl (Siliconöl NM 1–100, Heinrich Steinborn Mineralöl & Service GmbH Dresden) vorgelegt und 10 min unter Stickstoffspülung bei Drehzahlen von 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Drehzahl auf 10.000 U/min erhöht und 1 Stunde bei 130 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Dispersion in eine 10 ml Mensur mit Schliff abgefüllt und verschlossen. Der Rest wird in ein Probeglas abgefüllt und verschlossen.

[0112] Nach 1 Tag hat sich schon ein Sediment gebildet. Dies wird auf die zu geringe Zerschierung der bestrahlten PTFE-Pulverpartikel zurückgeführt.

Beispiel 5b:

[0113] Wiederholung des Versuchs 5a – jedoch wird die Dispergierung mit einem Ultra-Turrax bei einer Drehzahl von 20.000 U/min durchgeführt.

[0114] Nach 1 Tag bildete sich nur eine geringe klare Ölschicht über der Dispersion. Nach 1 Woche wurde eine Verdichtung von 65 Vol.-% gefunden.

[0115] Als Brugger-Wert für diese Dispersion wurde ein Wert von 40 MPa ermittelt.

Beispiel 5c:

[0116] In einem 1000 ml Sulferkolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einer Kolloidmühle und einem kurzen Rückflusskühler werden 50 g PTFE-Pulver Recyclat 07 (analog Beispiel 5a) und 5 ml Duraphos AP 240L in 500 g Silikonöl (Siliconöl NM 1–100, Heinrich Steinborn Mineralöl & Service GmbH Dresden) vorgelegt und 10 min unter Stickstoffspülung bei Drehzahlen von 500 U/min gerührt. Anschließend wird die Drehzahl auf 5.000 U/min erhöht und 2 Stunden bei 130 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Dispersion in eine 10 ml Mensur mit Schliff abgefüllt und verschlossen. Der Rest wird abgefüllt und verschlossen.

[0117] Nach 1 Tag bildete sich nur eine geringe klare Ölschicht über der Dispersion. Nach 1 Woche wurde eine Verdichtung von 70 Vol.-% gefunden.

[0118] Als Brugger-Wert für diese Dispersion wurde ein Wert von 44 MPa ermittelt.

Beispiel 6:

[0119] In einem 100 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Zahnscheibenrührer (Dispermat) und einem kurzen Rückflusskühler werden 5 g modifiziertes PTFE-Mikropulver Zonyl MP® 1100 (DuPont), das in einer vorgelagerten Modifizierungsreaktion durch Kopplung mit ϵ -Caprolactam analog zu DE 198 23 609 A1 modifiziert und separiert wurde, und 50 g Silikonöl (AP 200, Fluka, Polyphenylmethylsiloxan, Viskosität ~ 200 mPA·s bei 25 °C) vorgelegt und 10 min unter Stickstoffspülung bei Drehzahlen von 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Drehzahl auf 15.000 U/min erhöht, auf 130 °C erwärmt und 1 Stunde bei 130 °C intensiv gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Dispersion in eine 10 ml Mensur mit Schliff abgefüllt und verschlossen. Der Rest wird in ein Probeglas abgefüllt und verschlossen.

[0120] Nach 1 Woche hat sich nur eine verdichtete Silikonöl-PTFE-Dispersion ohne Sediment im Probeglas gebildet.

[0121] Nach 5-maliger Extraktion der extrahierbaren Silikonölbestandteile konnten IR-spektroskopisch anhand charakteristischer Absorptionsbanden im Differenzspektrum Reste von (Oligo-)Amid und Silikonöl am PTFE nachgewiesen werden.

[0122] Als Wert für die Verdichtung wurde $V = 45$ Vol.-% ermittelt.

[0123] Der ermittelte Brugger-Wert lag bei 30 MPa.

Beispiel 7:

[0124] In einem 100 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Zahnscheiben-Rührer (Dispermat) und einem kurzen Rückflusskühler werden 7,5 g modifiziertes PTFE-Mikropulver TF 2025 (3M/Dyneon-Ausgangsprodukt mit 500 kGy unter Luftsauerstoff und Feuchtigkeitsausschluss elektronenbestrahlt), das in einer vorgelagerten Modifizierungsreaktion mit Styrolsulfonsäure analog zu DE 103 51 813 A1 gepfropft/modifiziert, mit Triethylamin neutralisiert und separiert wurde, und 50 g Silikonöl (Siliconöl NM 1–100, Heinrich Steinborn Mineralöl & Service GmbH Dresden) vorgelegt und 10 min unter Stickstoffspülung bei Drehzahlen von 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Drehzahl auf 15.000 U/min erhöht und bei < 50 °C 1 Stunde intensiv gerührt. Die Dispersion wird in eine 10 ml Mensur mit Schliff abgefüllt und verschlossen. Der Rest wird in ein Probeglas abgefüllt und verschlossen.

[0125] Nach 1 Woche hat sich nur eine verdichtete Silikonöl-PTFE-Dispersion ohne Sediment im Probeglas gebildet.

[0126] Die ermittelten Brugger-Werte lagen kurz nach der Beölung bei ca. 20 MPa und nach 1 Stunde Standzeit nach der Beölung bei 60 MPa.

[0127] Als Wert für die Verdichtung wurde $V = 50$ Vol.-% ermittelt.

Beispiel 8:

[0128] In einem 100 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Zahnscheiben-Rührer (Dispermat) und einem kurzen Rückflusskühler werden 5 g modifiziertes PTFE-Mikropulver TF 2025 (3M/Dyneon-Ausgangsprodukt mit 500 kGy unter Luftsauerstoff und Feuchtigkeitsausschluss elektronenbestrahlt, das in einer vorgelagerten Modifizierungsreaktion analog zu DE 103 51 812 A1 mit Styrolsulfonsäure gepfropft und Taurin (2-Aminoethansulfonsäure) modifiziert, mit Dimethylstearylamin neutralisiert vorliegt und separiert wurde) und 50 g Silikonöl (Siliconöl NM 1–100, Heinrich Steinborn Mineralöl & Service GmbH Dresden) vorgelegt und 10 min unter Stickstoffspülung bei Drehzahlen von 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Drehzahl auf 15.000 U/min erhöht und bei < 50 °C 1 Stunde intensiv gerührt. Die Dispersion wird in eine 10 ml Mensur mit Schliff abgefüllt und verschlossen. Der Rest wird in ein Probeglas abgefüllt und verschlossen.

[0129] Nach 1 Woche hat sich nur eine verdichtete Silikonöl-PTFE-Dispersion ohne Sediment im Probeglas gebildet.

[0130] Die ermittelten Brugger-Werte lagen kurz nach der Beölung bei ca. 25 MPa und nach 1 Stunde Standzeit nach der Beölung bei 75 MPa. Als Wert für die Verdichtung wurde $V = 40$ Vol.-% ermittelt.

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

- NL 9300742 A [0006]
- DE 102007055927 A1 [0007, 0099, 0105, 0108]
- DE 102011083076 A1 [0008]
- DE 19823609 A1 [0119]
- DE 10351813 A1 [0124]
- DE 10351812 A1 [0128]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN 51 347 [0079]
- DIN 51 350 [0079]

Patentansprüche

1. Silikonöl-PTFE-Dispersionen, bestehend aus Silikonöl und PTFE-Partikeln mit funktionellen Gruppen und/oder mit Radikalen, wobei Silikonölmoleküle mit den PTFE-Partikeloberflächen physikalisch in Wechselwirkung stehen und/oder Silikonölmoleküle über eine Reaktion mit funktionellen Gruppen mit den PTFE-Partikeloberflächen über kovalente Bindungen und/oder Salzbindungen chemisch gekoppelt sind und/oder Silikonölmoleküle über eine Reaktion mit Radikalen am PTFE mit den PTFE-Partikeloberflächen über kovalente Bindungen chemisch gekoppelt sind, und die PTFE-Partikel elektrostatisch aufgeladen sind, und weiterhin freie funktionelle Gruppen und/oder Radikale des PTFE und/oder am PTFE für kovalente Bindungen und/oder für chemische Kopplungen über Salzbindungen mit einer Substratoberfläche vorhanden sind.
2. Silikonöl-PTFE-Dispersionen nach Anspruch 1, bei denen strahlenchemisch und/oder plasmachemisch modifizierte PTFE-Partikel und/oder PTFE-Partikel aus einem Polymerisationsverfahren und/oder aus einem thermomechanischen Abbau vorhanden sind.
3. Silikonöl-PTFE-Dispersionen nach Anspruch 2, bei denen PTFE-Partikel nach der plasmachemischen Modifizierung und/oder aus einem Polymerisationsverfahren, in dem funktionelle Gruppen und/oder Radikale am PTFE gebildet werden, und/oder aus einem thermomechanischen Abbau mit mindestens 50 kGy strahlenchemisch nachbehandelt sind.
4. Silikonöl-PTFE-Dispersionen nach den Ansprüchen 2 und 3, bei denen PTFE-Partikel nach einer chemischen Modifizierung durch polymeranaloge Umsetzungen über Additions- und/oder Substitutions- und/oder Radikalreaktionen vorhanden sind.
5. Silikonöl-PTFE-Dispersionen nach Anspruch 4, bei denen modifizierte PTFE-Partikel mit polaren und/oder funktionellen Gruppen und/oder persistenten Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen nach der Dispergierung unter Scherung vorhanden sind.
6. Silikonöl-PTFE-Dispersionen nach den Ansprüchen 1, 3 und 5, bei denen als funktionelle Gruppen und Kopplungsgruppen am PTFE-Partikel Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure-Gruppen und/oder Perfluoralkylengruppen und/oder über Spacer(moleküle)/Spacergruppen gekoppelte Gruppen für chemische Kopplungen über kovalente Bindungen und/oder über Salzbindungen mit einer Substratoberfläche vorhanden sind.
7. Silikonöl-PTFE-Dispersionen nach Anspruch 6, bei denen als Kopplungsgruppen am PTFE-Partikel für die chemische Kopplungen mit einer Substratoberfläche direkt und/oder über Spacer(moleküle)/Spacergruppen, über kovalente Bindungen chemisch gekoppelte, phosphororganische und/oder schwefelorganische Kopplungsgruppen vorhanden sind.
8. Silikonöl-PTFE-Dispersionen nach Anspruch 1, bei denen Silikonöl über Reaktionen mit funktionellen Gruppen und/oder Radikalreaktionen an die PTFE-Partikel über kovalente Bindungen chemisch gekoppelt ist.
9. Silikonöl-PTFE-Dispersionen nach Anspruch 1, bei denen Silikonöl über kovalente Bindungen über Reaktionen mit Silan- und/oder Siloxan-Verbindungen, die am PTFE-Partikel über kovalente Bindungen chemisch gekoppelt sind, chemisch gekoppelt ist.
10. Silikonöl-PTFE-Dispersionen nach Anspruch 1, bei denen als Silikonöl ein einzelnes Silikonöl oder eine Mischung aus mehreren Silikonölen vorhanden ist, wobei einzelne oder mehrere der Silikonöle funktionelle Gruppen und/oder olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisen.
11. Silikonöl-PTFE-Dispersionen nach Anspruch 1, bei denen Silikonöle mit mindestens einer Vinylgruppe im Molekül mit einem Anteil von 1 bis 10 Ma.-% bezogen auf die Dispersion vorhanden sind.
12. Verfahren zur Herstellung einer Silikonöl-PTFE-Dispersion, bei dem PTFE-(Mikro-)Pulver und Silikonöl unter Schereinwirkung dispergiert werden.
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem eine reaktive Dispergierung unter Schereinwirkung realisiert wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem zur Dispergierung Ultra-Turrax- oder Zahnscheibenrührer und/oder Kolloidmühlen und/oder Ultraschall(-technik) eingesetzt werden.

15. Verwendung von Silikonöl-PTFE-Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 11 und hergestellt nach den Ansprüchen 12 bis 14 als Schmierstoffe in bewegten Teilen mit tribologischen Anforderungen.

16. Verwendung von Silikonöl-PTFE-Dispersionen nach Anspruch 15 als Schmierstoff in Form von Öl oder Fett oder Paste in bewegten Teilen mit tribologischen Anforderungen bei höheren Temperaturen.

Es folgen keine Zeichnungen