



(10) **DE 10 2013 216 650 A1** 2015.02.26

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 216 650.8**
(22) Anmeldetag: **22.08.2013**
(43) Offenlegungstag: **26.02.2015**

(51) Int Cl.: **C08G 77/42 (2006.01)**
C08G 77/38 (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01)
C08L 83/08 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)
C10M 107/50 (2006.01)
C10M 147/00 (2006.01)

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

(74) Vertreter:
Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden, DE

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

(56) Ermittelte Stand der Technik:

DE 103 51 812 A1
DE 103 51 813 A1
US 3 664 956 A

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

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **SILAN-PTFE- UND/ODER SILOXAN-PTFE-VERBINDUNGEN UND VERFAHREN ZU IHRER
HERSTELLUNG UND VERWENDUNG**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Polymerchemie und betrifft Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen, wie sie für Getriebe, Lager, für Dichtungen im Maschinenbau zum Einsatz kommen können. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe von Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen, die verbesserte tribologische Eigenschaften aufweisen, sowie in einem einfachen und kostengünstigen Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Die Aufgabe wird gelöst durch Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen, die aus einem oder mehreren, niedermolekularen und/oder monomeren und/oder oligomeren und/oder polymeren Silanen und/oder einem oder mehreren, niedermolekularen und/oder monomeren und/oder oligomeren und/oder polymeren Siloxanen und PTFE-Partikeln mit funktionellen und/oder aktivierten Gruppen und/oder Radikalen bestehen, wobei nach einer reaktiven Umsetzung die Silane und/oder Siloxane mindestens teilweise über die funktionellen und/oder aktivierten Gruppen und/oder über die Radikale an das PTFE direkt oder über Spacergruppen chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt sind.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Polymerchemie, speziell Silikonchemie und betrifft Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen, wie sie als Grundlage für die Silikonproduktherstellung und Silikonmodifizierung mit tribologischen Anforderungen, speziell für Silikonflüssigkeiten und Spezierschmierstoffe (wie Dispersionsschmierstoffe, Fette oder Pasten beispielsweise für Getriebe (Steuergetriebe, Getriebe zur Kraftübertragung), Lager, Kolbenmaschinen usw.) und für Silikonkautschuke und Silikonelastomere, Silikonharze sowie Fluorsilicone (beispielsweise für Dichtungen/Dichtmaterialien) im Maschinenbau, in der Fahrzeugtechnik, in der Luft- und Raumfahrt zum Einsatz kommen können, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

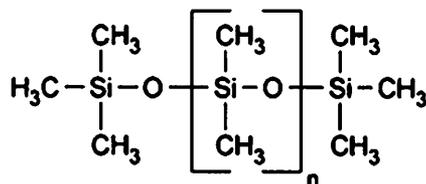
[0002] „Silikone (auch Silicone; Einzahl: das Silikon oder Silicon), chemisch genauer Poly(organo)siloxane, ist eine Bezeichnung für eine Gruppe synthetischer Polymere, bei denen Siliciumatome über Sauerstoffatome verknüpft sind.... Es können Molekülketten und/oder -netze auftreten. Die restlichen freien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

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

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

[0005] Die Zusammensetzung der Siloxaneinheit ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, dass jedes Sauerstoffatom als Brückenglied zwischen je zwei Siliciumatomen liegt: $R_n\text{SiO}_{(4-n)/2}$ ($n = 0, 1, 2, 3$), d. h., dass eine Siloxaneinheit ein bis vier weitere Substituenten aufweisen kann, je nach Anzahl der frei gebliebenen Valenzen am Sauerstoff. Siloxaneinheiten können also mono-, di-, tri- und tetrafunktionell sein. In symbolischer Schreibweise wird dies durch die Buchstaben M (mono), D (di), T (tri) und Q (quatro) dargestellt: [M] = $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$, [D] = $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$, [T] = $\text{RSiO}_{3/2}$ und [Q] = $\text{SiO}_{4/2}$. Ein aus Q-Einheiten konstituiertes Netzwerk entspricht Quarzglas.

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



Poly(dimethylsiloxan)

- Lineare Polysiloxane mit der Bauform $[\text{MD}_n\text{M}]$ bzw. $\text{R}_3\text{SiO}[\text{R}_2\text{SiO}]_n\text{SiR}_3$ (Bsp. Poly(dimethylsiloxan))
- Verzweigte Polysiloxane die als verzweigten Elemente trifunktionelle oder tetrafunktionelle Siloxaneinheiten aufweisen. Bauform $[\text{M}_n\text{D}_m\text{T}_n]$. Die Verzweigungsstelle(n) ist/sind dabei entweder in eine Kette oder einen Ring eingebaut.
- Zyklische Polysiloxane sind ringförmig aus difunktionellen Siloxaneinheiten aufgebaut. Bauform $[\text{D}_n]$.
- Vernetzte Polysiloxane in dieser Gruppe sind ketten- oder ringförmige mit Hilfe von tri- und tetrafunktionellen Siloxaneinheiten zu planaren oder dreidimensionalen Netzwerken verknüpft. Für den Aufbau hochmolekularer Silikone sind Kettenbildung und Vernetzung die dominierenden Prinzipien.

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

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

[0009] „Die Bezeichnung Silane steht nach den IUPAC-Regeln für eine Stoffgruppe chemischer Verbindungen, die aus einem Silicium-Grundgerüst und Wasserstoff bestehen...“

[0010] Derivate (Abkömmlinge) der Silane entstehen formal durch Austausch der Wasserstoffatome durch Halogene, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff bzw. diese Elemente enthaltene Gruppen....

[0011] Ersetzt man den Wasserstoff in den Silanen durch organische Reste, so erhält man Siliciumorganische Verbindungen, die nach IUPAC als Derivate des Siliciums aufgefasst werden. Wichtige weitere Verbindungen sind substituierte Silane, wie das chemisch weitgehend inerte Tetramethylsilan sowie die Reihe der Chlormethylsilane, insbesondere das Dichlordimethylsilan, welche als Ausgangsprodukte für die Silikon-Herstellung dienen. Im Vergleich zu den entsprechenden Kohlenstoff-Verbindungen sind nur noch die Silanole und Siloxane nennenswerte stabile Silicium-Verbindungen.“ (Wikipedia, Stichwort Silane).

[0012] Im vorliegenden Fall werden unter Silan deren Derivate mit und auch ohne Wasserstoffatom(e) am Siliziumatom verstanden.

[0013] Diese kurze Übersicht zu den Silikonen, speziell zu Siloxan und Silan unterstreicht die Bedeutung und belegt die Breite dieses Spezialarbeitsgebietes „siliziumorganische Verbindungen/Silikonchemie“.

[0014] Ein großer Nachteil der siliziumorganischen Verbindungen sind die relativ schlechten tribologischen Eigenschaften im Vergleich zu den Kohlenwasserstoff-Produkten. Die Verbesserung der tribologischen Eigenschaften bezüglich der Schmiereigenschaften bei Silikonflüssigkeiten/Silikonölen und/oder Silikonfetten oder die Gleitreibungs- und Verschleiß-eigenschaften bei festen Silikonprodukten, wie Silikonkautschuken, Silikonelastomeren, Silikonharzen und Fluorsilikonen, ist für viele Anwendungen zur Verlängerung der Serviceintervalle und/oder der Lebensdauer der Systeme sehr wünschenswert.

[0015] In Silikonverbindungen, wie Silikonöl, Silikonfett, Silikonkautschuk, Silikonelastomere und Fluorsilikone, wird PTFE als Festschmierstoff bisher nur physikalisch eingemischt. Eine chemische Kopplung und Kompatibilisierung ist nicht bekannt und wurde bisher nicht beschrieben.

[0016] Bei einer physikalischen Mischung in Flüssigkeiten wird das PTFE zwar ausreichend benetzt, jedoch ist die Wechselwirkung des PTFE mit der Substratoberfläche zu gering, um als Festschmierstoff wirksam zu werden. Das Einmischen von Festschmierstoffen, wie beispielsweise von PTFE, in Silikonflüssigkeiten, wie Silikonöle, führt zur Sedimentation, wodurch der Festschmierstoff schon nach kurzer Zeit aus dem Schmiersystem entfernt ist und für das Schmiersystem wirkungslos wird. Wünschenswert ist eine stabile Dispersion von PTFE in Silikonflüssigkeiten.

[0017] Analog verhält es sich beim Einmischen von PTFE-Mikropulvern als physikalische Mischung in feste Silikonprodukte, wie beispielsweise Silikonkautschuke, Silikonelastomere, Silikonharze und Fluorsi-

likone. Nur eingebettet wird das PTFE unter tribologischen, d.h. Gleitreibungsbeanspruchungen schnell herausgerieben, aus dem Reibspalt wegtransportiert und somit unwirksam. Wünschenswert ist die chemische Kompatibilisierung und/oder feste Einbindung/Kopplung über kovalente und/oder ionische Bindungen der PTFE-Festschmierstoff-Partikel in eine Silikon-(feststoff-)/Poly(organo)siloxanmatrix.

[0018] Die Modifizierung, d.h. die Kopplung und Kompatibilisierung von PTFE mit monomeren und/oder oligomeren und/oder polymeren Kohlenwasserstoff-Verbindungen ist hinreichend beschrieben (DE 103 51 812 A1; DE 103 51 813 A1; DE 103 51 814 A1). Bekannt ist auch aus dem publizierten Stand der Technik, dass strahlenchemisch und plasmachemisch modifizierte PTFE-Mikropulver funktionelle Gruppen und persistente Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale besitzen. Diese funktionellen Gruppen und Radikale werden für die Kopplung und Kompatibilisierung mit monomeren und/oder oligomeren und/oder polymeren Kohlenwasserstoffverbindungen genutzt.

[0019] Bekannt ist, dass PTFE durch Strahlenmodifizierung zu Mikropulver abgebaut werden kann, das persistente Perfluor-(peroxy-)radikale, die zur Reaktion/zur radikalischen Kopplung mit olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie Monomeren, Makromeren, Oligomeren und Polymeren, befähigt sind, und funktionelle Gruppen, wie Carbonylfluorid und/oder Carbonsäure und/oder Perfluoralkylengruppen, die zu Reaktionen in polymeranalogen Umsetzungen, wie Substitutionsreaktionen und Additionsreaktionen, befähigt sind, besitzt. PTFE-Mikropulver können auch durch eine spezielle, direkte Polymerisation, wie z.B. das Zonyl MP™ 1600 (DuPont) oder das TF 9207 (3M/Dyneon) oder durch thermomechanischen Abbau, wie das TF 9205 (3M/Dyneon) hergestellt werden. Jedoch besitzen solche Mikropulverprodukte analytisch nachweisbar nur sehr niedrige Konzentrationen an funktionellen Gruppen und/oder Radikalen oder wie das TF 9205 keine funktionellen Gruppen und/oder Radikale. Deshalb ist es vorteilhaft, durch strahlenchemische Modifizierung eine bezüglich der späteren Modifizierung wirksame Konzentration an funktionellen Gruppen und/oder Radikale nach bekanntem Stand der Technik zu generieren. Die Bedingungen für die strahlenchemische Modifizierung von PTFE sind Stand der Technik, und der Fachmann kann in wenigen Versuchen abschätzen, welche Konzentrationen an funktionellen Gruppen und/oder Radikalen für die späteren Modifizierungsreaktionen notwendig oder optimal sind.

[0020] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe von Silan-PTFE-und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen, die verbesserte tribologische Eigenschaften aufweisen, sowie in einem ein-

fachen und kostengünstigen Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

[0021] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0022] Die erfindungsgemäßen Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen bestehen aus einem oder mehreren, niedermolekularen und/oder monomeren und/oder oligomeren und/oder polymeren Silanen und/oder einem oder mehreren, niedermolekularen und/oder monomeren und/oder oligomeren und/oder polymeren Siloxanen und PTFE-Partikeln mit funktionellen und/oder aktivierten Gruppen und/oder Radikalen, wobei nach einer reaktiven Umsetzung die Silane und/oder Siloxane mindestens teilweise über die funktionellen und/oder aktivierten Gruppen und/oder über die Radikale an das PTFE direkt oder über Spacergruppen chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt sind.

[0023] Vorteilhafterweise sind nach einer reaktiven Umsetzung die Silane und/oder Siloxane im Wesentlichen vollständig über die funktionellen und/oder aktivierten Gruppen und/oder über die Radikale an das PTFE direkt oder über Spacergruppen am PTFE chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt.

[0024] Ebenfalls vorteilhafterweise liegen strahlenchemisch modifizierte und/oder plasmachemisch modifizierte und/oder mittels polymeranaloger Umsetzungen über Radikal-, Substitutions- und Additionsreaktionen modifizierte PTFE-Partikel nach einer reaktiven Umsetzung chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt vor.

[0025] Weiterhin vorteilhafterweise sind am PTFE-Partikel funktionelle Gruppen und/oder persistente Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale für weitere Modifizierungsreaktionen in Form von Substitutions- und/oder Additions- und/oder Radikalreaktionen vorhanden, noch vorteilhafterweise sind Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure-Gruppen und/oder Perfluoralkylengruppen für weitere Modifizierungsreaktionen in Form von Substitutions- und/oder Additionsreaktionen vorhanden.

[0026] Und auch vorteilhafterweise sind die PTFE-Partikel chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt mit einem oder mehreren, niedermolekularen und/oder monomeren und/oder oligomeren und/oder polymeren Silanen und/oder Siloxanen, die mindestens eine (End-)Gruppe pro Silan- und/oder Siloxan-Molekül der Struktur



aufweisen, wobei mit

$n = 1$ -R- mit oder ohne Heteroatomen an das PTFE kovalent gebunden ist, und

-R- ein Kohlenwasserstoff mit oder ohne Heteroatomen in der Kette oder ein (Poly)(Organo)siloxan ist, und/oder mit

$n = 0$ die Silan- und/oder Siloxangruppe nach Addition an eine Perfluoralkylengruppe direkt am PTFE gekoppelt vorliegt, und

$R^1, R^2, R^3 = -H, -Halogen, -OR^{**}, -O-CO-R^{***}$ und/oder $-NR^{**}_2$ sind,

oder

$R^1 = Alkyl, Alkylphenyl, Alkylaryl, Phenyl, Aryl, Vinyl, Allyl$ ist, und

$R^2, R^3 = -H, -Halogen, -OR^{**}, -O-CO-R^{***}$ und/oder $-NR^{**}_2$ sind,

oder

$R^1, R^2 = Alkyl, Alkylphenyl, Alkylaryl, Phenyl, Aryl, Vinyl, Allyl$ sind,

und

$R^3 = -H, -Halogen, -OR^{**}, -O-CO-R^{***}, -NR^{**}_2$ ist,

jeweils mit $R^{**} = Alkyl, Alkylphenyl, Alkylaryl, Phenyl, Aryl$, und

$R^{***} = H, Alkyl, Alkylphenyl, Alkylaryl, Phenyl, Aryl$.

[0027] Vorteilhaft ist es auch, wenn -R- ein Kohlenwasserstoff ohne Heteroatome im Molekül oder in der (Polymer)Kette Alkyl-, Phenyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Arylenalkyl-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylalkyl ist.

[0028] Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn -R- ein Kohlenwasserstoff mit Heteroatomen im Molekül oder in der (Polymer)Kette ist und die Gruppen -O-, -S-, -NR*, -CX-Y-, -X-CY-, -CX-NR*, -NR*-CX-, -NR*-CX-Y-, -X-CY-NR* [mit X, Y = O und/oder S und/oder NR* und mit R* = H, Alkyl, Phenyl, Aryl oder ein (cyclo-)aliphatisches und/oder arylaliphatisches und/oder Aryl-(Spacer)Molekül(kette) ohne oder mit Verzweigung(en) ohne oder mit mindestens einer weiteren, funktionellen Gruppe und/oder reaktiven Gruppe] besitzen, wobei noch vorteilhafterweise weitere funktionelle und/oder reaktive Gruppen als reaktive Silan- und/oder Siloxangruppen der Struktur $-SiR^1R^2R^3$ vorhanden sind.

[0029] Und auch vorteilhaft ist es, wenn das Halogen als R^1, R^2 und/oder R^3 -Cl ist.

[0030] Von Vorteil ist es auch, wenn einzelne oder mehrere der Silane oder Siloxane funktionelle Gruppen und/oder olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisen

[0031] Ebenfalls von Vorteil ist es, wenn mindestens eine weitere Gruppe zur Silan- oder Siloxan-Kopplung pro Molekül vorliegt.

[0032] Weiterhin von Vorteil ist es, wenn die Spacergruppen eine Si-H-Gruppe besitzen und im Reaktionsystem ein Platin-Katalysator vorhanden ist.

[0033] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen werden modifizierte PTFE-(Mikro-)Pulver und ein oder mehrere niedermolekulare und/oder monomere und/oder oligomere und/oder polymere Silane und/oder ein oder mehrere niedermolekulare und/oder monomere und/oder oligomere und/oder polymere Siloxane unter Schereinwirkung unter Ausbildung kovalenter Bindungen reaktiv umgesetzt.

[0034] Vorteilhafterweise werden Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere von einem oder mehreren Silanen und/oder einem oder mehreren Siloxanen und modifizierte PTFE-Partikel mit funktionellen Gruppen und/oder aktivierbaren Gruppen unter Schereinwirkung unter Ausbildung kovalenter Bindungen reaktiv umgesetzt.

[0035] Ebenfalls vorteilhafterweise werden als modifizierte PTFE-(Mikro-)Pulver Pulver mit funktionellen und/oder aktivierten und/oder aktivierbaren Gruppen und/oder Radikalen eingesetzt.

[0036] Weiterhin vorteilhafterweise werden kovalente Bindungen zwischen den Silanen und/oder Siloxanen und den modifizierten PTFE-Partikeln über funktionelle und/oder aktivierte Gruppen und/oder über Radikale direkt am PTFE oder über Spacergruppen ausgebildet, wobei noch vorteilhafterweise kovalente Bindungen zwischen den modifizierten PTFE-Partikeln und Silanen und/oder Siloxanen und weiteren Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren ausgebildet werden.

[0037] Und auch vorteilhafterweise wird eine Synthesereaktion und/oder reaktive Modifizierung unter Schereinwirkung realisiert.

[0038] Vorteilhaft ist es auch, wenn zur Synthese und/oder Modifizierung unter Schereinwirkung mit einem Ultra-Turrax- und/oder Zahnscheibenrührer eingesetzt wird.

[0039] Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn Vinyl-modifizierte Silane und/oder Siloxane eingesetzt werden.

[0040] Erfindungsgemäß erfolgt die Verwendung der erfindungsgemäßen Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen, die erfindungsgemäß hergestellt worden sind als Basiskomponente und/oder Additiv für die Silikonproduktherstellung und/oder Silikonmodifizierung für (Silikon-)Materialien mit tribologischen Anforderungen, speziell für Silikonflüssigkeiten und/oder Spezialschmierstoffe und/oder für Silikonkautschuke und/oder Silikonelastomere und/oder Silikonharze und/oder Fluorsilikone.

[0041] Vorteilhafterweise erfolgt die Verwendung der Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen in Schmierstoffen und/oder in Dichtungen oder als Dichtmaterialien in bewegten Teilen mit tribologischen Anforderungen bei höheren Temperaturen.

[0042] Mit der erfindungsgemäßen Lösung ist es erstmals möglich, Silane und/oder Siloxane mit PTFE chemisch kovalent zu koppeln und dadurch Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen zu erhalten, in denen das PTFE mit niedermolekularen und/oder monomeren und/oder oligomeren und/oder polymeren Silanen und/oder Siloxanen gekoppelt ist und auch zu Oligomeren und/oder Polymeren synthetisiert/weiterverarbeitet werden können. Solche Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen weisen in Produkten durch den, über kovalente Bindungen gekoppelten Festschmierstoff PTFE deutlich verbesserte tribologische Eigenschaften auf. Gleichzeitig kann dies mit einem einfachen und kostengünstigen Verfahren realisiert werden. Auch können die erfindungsgemäßen Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen aufgrund ihrer verbesserten tribologischen Eigenschaften nun auch als Zusatzkomponente in Schmierstoffen in bewegten Teilen mit tribologischen Anforderungen bei höheren Temperaturen eingesetzt werden.

[0043] Die chemisch kovalente Kopplung/Bindung und Kompatibilisierung von PTFE mit niedermolekularen (ohne olefinisch ungesättigte Doppelbindungen und mit mindestens zwei gleichen oder unterschiedlichen funktionellen Gruppen) und/oder monomeren (mit einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung und mit mindestens einer funktionellen Gruppe und/oder mindestens einer weiteren olefinisch ungesättigten Doppelbindung) und/oder oligomeren und/oder polymeren Silanen und/oder Siloxanen, die nach der Kopplung mit dem PTFE noch mindestens eine weitere olefinisch ungesättigte Doppelbindung und/oder funktionelle Gruppe besitzen, zu Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen und auch die chemisch kovalente Kopplung und Kompatibilisierung von Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen zu Polymeren, also Poly(organo)siloxanen, während ihrer Herstellung und/oder in einer reaktiven Umsetzung wurde bisher nicht beschrieben.

[0044] Erfindungsgemäß ist es erstmals möglich, an PTFE direkt oder über Spacerketten niedermolekulare (ohne olefinisch ungesättigte Doppelbindungen und mit mindestens zwei gleichen oder unterschiedlichen funktionellen Gruppen) und/oder monomere (mit einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung und mit mindestens einer funktionellen Gruppe und/oder mindestens einer weiteren olefinisch ungesättigten Doppelbindung) und/oder oligomere und/oder polymere Silane und/oder Siloxane chemisch kovalent zu koppeln. Für den Fall, dass die erfindungsgemäßen Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen

gen mit weiteren Verbindungen, Gruppen oder Materialien gekoppelt werden sollen, müssen nach der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen diese noch mindestens eine weitere olefinisch ungesättigte Doppelbindung und/oder funktionelle Gruppe aufweisen.

[0045] Weiterhin ist es erfindungsgemäß erstmals möglich, solche Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen als Ausgangsstoffe mit weiteren niedermolekularen und/oder monomeren und/oder oligomeren und/oder polymeren Verbindungen für die Synthese und/oder reaktive Modifizierung von Polymeren allgemein und speziell Poly(organo)siloxanen einzusetzen. Dabei können die mit niedermolekularen und/oder monomeren und/oder oligomeren und/oder polymeren Verbindungen modifizierten Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen für die Synthese und/oder reaktive Modifizierung zu Polymeren direkt als spezielle Ausgangsstoffe oder als Additive oder Zusatzstoffe mit weiteren Ausgangsstoffen eingesetzt werden.

[0046] Durch die Kopplung der Silane und/oder Siloxane an der PTFE-Partikeloberfläche über chemisch kovalente Bindungen und eine elektrostatische Aufladung der PTFE-Festschmierstoff-Partikel z.B. in Flüssigkeiten oder Pasten oder Schmelzen durch die Scherbeanspruchung und eine dadurch verbesserte Dispergierung werden die Schmiereigenschaften der Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen permanent verbessert, so dass keine weiteren Zusätze oder tribologisch wirkenden Schichten für die Produkte erforderlich sind.

[0047] Ein weiteres Problem unter tribologischen Anwendungsbedingungen generell ist der Übertrag eines Reibpartners, hier PTFE, auf den Gegenkörper, um ein tribologisch optimales Gleitreibungssystem zu erhalten. Wenn das PTFE nicht mit Kopplungsgruppen mit einer Affinität zum Gegenkörper ausgerüstet und nur adsorptiv auf den Gegenkörper übertragen ist, wird es durch die „radierende“ Wirkung der Silikonmatrixkomponente beispielsweise in Dichtungssystemen schnell aus dem Tribosystem entfernt und dadurch unwirksam, was einen erhöhten Verschleiß zur Folge hat. Erst durch Abrasion/Abtragen der Matrixkomponente und freilegen von weiterem PTFE wird eine (Festschmierstoff-)Wirkung erreicht.

[0048] Bei der erfindungsgemäßen Lösung sind die PTFE-Partikel direkt oder über Spacergruppen gekoppelt und können weitere Funktionen aufweisen, wie beispielsweise Kopplungsgruppen mit einer Affinität zu den jeweiligen Gegenkörperoberflächen im geschmierten System, was sich zusätzlich vorteilhaft für die Schmiereigenschaften im tribologischen System auswirkt.

[0049] Vorteilhaft ist es demzufolge, dass neben der Kopplung und Einbindung des Festschmierstoffs PTFE in die Silikonmatrix von Silikonkautschuk-, Silikonelastomer-, Silikonharz- und Fluorsilikon-Bauteilen/Komponenten das PTFE auch Kopplungs-/Haftgruppen mit einer höheren Affinität als die Silikonkomponente zum eingesetzten Substrat/Gegenkörper besitzt, d.h. mit Kopplungs-/Haftgruppen ausgerüstet ist, so dass ein stabilerer Übertrag auf den Gegenkörper durch kovalente und/oder ionische Bindung/Fixierung des PTFE auf der Gegenkörper-/Substratoberfläche erfolgt

[0050] Dadurch, dass durch die chemisch kovalente Kopplung des PTFE beispielsweise in einem Silikonkautschuk-, Silikonelastomer-, Silikonharz- und Fluorsilikon-Material oder Bauteil ein Herausreiben und Abtransport des PTFE aus dem Reibspalt schwieriger oder nicht mehr möglich ist, ist die Ursache für die schlechteren Eigenschaften hinsichtlich Reibung und Verschleiß, nämlich keine oder nur geringe Wechselwirkungen zwischen dem (Siloxan-/Silikon-)Matrixmaterial und dem antiadhäsiven PTFE in einer physikalischen Mischung, beseitigt. Die chemisch kovalente Kopplung des PTFE über die Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen verhindert das Herausreiben und den Abtransport des PTFE aus dem Reibspalt, wodurch die Schmiereigenschaften deutlich verbessert sind.

[0051] Erfindungsgemäß werden PTFE-Mikropulver, die funktionelle und/oder aktivierbare Gruppen, das heißt Gruppen, die spätestens während der reaktiven Umsetzung aktiviert sind, und/oder die Radikale aufweisen, chemisch über kovalente Bindungen direkt oder über Spacergruppen mit niedermolekularen (ohne olefinisch ungesättigte Doppelbindungen und mit mindestens zwei gleichen oder unterschiedlichen funktionellen Gruppen) und/oder monomeren (mit einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung und mit mindestens einer funktionellen Gruppe und/oder mindestens einer weiteren olefinisch ungesättigten Doppelbindung) und/oder oligomeren und/oder polymeren Silanen und/oder Siloxanen, die nach der Kopplung mit dem PTFE noch mindestens eine weitere olefinisch ungesättigte Doppelbindung und/oder funktionelle Gruppe besitzen, zu Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen gekoppelt.

[0052] Unter Oligomeren oder oligomeren Verbindungen sollen im Rahmen dieser Erfindung niedermolekulare und mittelmolekulare Verbindungen im Molmassenbereich bis 10.000 D (Dalton) verstanden werden, die nicht zu den Monomeren und Polymeren zählen.

[0053] Unter aktivierbaren Gruppen des PTFE werden beispielsweise $-CF_2-CHF-$ und/oder $R_f-O-O-R_f^*$ [mit R_f und R_f^* als PTFE-Ketten(segmente)], die in einer PTFE-Kette integriert vorliegen, verstanden, die

vor oder während der reaktiven Umsetzung/Kopplungsreaktion aktiviert werden können und so an einer reaktiven Umsetzung teilnehmen können. Weiterhin werden als aktivierbare Gruppen im Rahmen dieser Erfindung Gruppen am PTFE verstanden, die über Radikalreaktionen gefropften Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren und/oder über Additions- und/oder Substitutionsreaktionen gekoppelten niedermolekularen und/oder oligomeren und/oder polymeren Verbindungen mit funktionellen und/oder reaktiven Gruppen wie beispielsweise geschützte/blockierte Isocyanat-, Allophanat-, Uretdion-, (Phenol-)Estergruppen, Chlorhydringruppen, Halbestere von cyclischen Anhydriden, Brom- und/oder Jodalkylgruppen, die für nukleophile Substitutionsreaktionen befähigt sind, entstanden sind, die quasi-reaktive Gruppen, d.h. die erst unter den Synthese- und/oder Modifizierungsbedingungen/Verarbeitungsbedingungen aktivierbar sind.

[0054] Unter Kopplungsgruppen mit einer speziellen Affinität zu Substratoberflächen sollen im Rahmen dieser Erfindung 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 sind, die unter tribologischen Bedingungen eine verbesserte Wechselwirkung und Kopplung der PTFE-Komponente auf der Substratoberfläche bewirken.

[0055] Erfindungswesentlich ist weiterhin, dass durch die Scherbeanspruchung das PTFE während der reaktiven Umsetzung mit niedermolekularen und/oder monomeren und/oder oligomeren und/oder polymeren Silanen und/oder Siloxanen homogen verteilt und modifiziert wird und dann homogen verteilt vorliegt und/oder während einer Modifizierung, beispielsweise in Form einer reaktiven Umsetzung, im Siloxan homogen verteilt wird und dann homogen verteilt vorliegt, und damit die Reaktionspartner Silan und/oder Siloxan mit reaktiven Kopplungsstellen/freien Valenzen und die funktionellen und/oder aktivierbaren Gruppen des PTFE und/oder die Radikale des PTFE für eine chemische Reaktion zueinander bringt.

[0056] Durch die Scherbeanspruchung wird auch eine elektrostatische, negative Aufladung des PTFE/der PTFE-Partikel erreicht, die einer Agglomeration der PTFE-Partikel entgegenwirkt, wodurch die Zer- und Verteilung des PTFE verbessert wird. Dadurch wird die reaktive Umsetzung zwischen dem PTFE und den Silanen und/oder den Siloxanen positiv beeinflusst.

[0057] Vorteilhaft ist es, wenn chemische Reaktionen funktioneller Gruppen und auch von Radikalen zu kovalenten Bindungen zwischen den Silanen und/oder Siloxanen und dem PTFE führen.

[0058] Die entstandenen Produkte in Form von Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen sind bisher noch nicht bekannt und weisen verbesserte tribologische Eigenschaften aufweisen.

[0059] Aus dem Wissen zu den reaktiven Silan- und Siloxanverbindungen ist dem Fachmann auf dem Gebiet der Silikonchemie bekannt, welche Silane und/oder Siloxane am PTFE-Mikropulver kovalent gebunden werden können und welche Nebenreaktionen er für eine effektive Reaktionsführung vermeiden muss. So lassen sich PTFE-modifizierte Silikonflüssigkeiten, Silikonfette, Silikonkautschuke, Silikonelastomere und/oder Silikonharze sowie Fluorsilikone herstellen und angeben, in denen das PTFE mit den Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen über kovalente Bindungen chemisch gekoppelt vorliegt. Ein weiterer Vorteil dieser chemisch gekoppelten (kompatibilisierten) Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen ist, dass das PTFE im Material verarbeitungsstabil integriert vorliegt und sich nicht entmischen/phasenseparieren kann und sich beispielsweise aus Silikonfeststoff-PTFE-Produkten aufgrund der kovalenten Bindung zum Matrixmaterial nicht „einfach“ herausreiben lässt.

[0060] Ein weiterer Vorteil ist, dass die Synthese- und Modifizierungsreaktionen nach üblichen/bekanntem Verfahrensvorschriften durchgeführt werden können, wodurch eine schnelle Einführung in die Praxis möglich ist. Es ist nur zu beachten, dass vor und/oder während der Reaktion des PTFE zu den Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen eine möglichst homogene Dispergierung des PTFE im Silan und/oder Siloxan realisiert wird.

[0061] Die Silane und/oder Siloxane werden chemisch kovalent über Substitutionsreaktionen mit den Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäuregruppen und/oder über Additionsreaktionen mit den Perfluoralkylen-Gruppen und/oder über Radikalreaktionen mit den Perfluor-(peroxy-)radikalen am PTFE-Mikropulver nach an sich bekannten Reaktionsprinzipien und Verfahren gekoppelt, wobei erfindungswesentlich ist, dass das PTFE homogen verteilt in den Silanen und/oder Siloxanen vorliegt, um eine optimale Reaktion mit den funktionellen Gruppen und/oder Radikalen an der PTFE-Oberfläche zu erreichen. Funktionelle Gruppen und Radikale können auch thermisch aktivierbare Gruppen entstehen, wie beispielsweise CHF-Gruppen im strahlen-chemisch modifizierten PTFE, die unter HF-Abspaltung zu Perfluoralkylengruppen reagieren und dann für Additionsreaktionen zur chemischen kovalenten Kopplung der Silane und/oder Siloxane mit dem PTFE-Mikropulver

zur Verfügung stehen und/oder beispielsweise Carbonsäuregruppen, die thermisch unter Decarboxylierung und HF-Abspaltung zu Perfluoralkylengruppen reagieren und dann für Additionsreaktionen zur chemischen Kopplung über kovalente Bindung der Silane und/oder Siloxane mit dem PTFE-Mikropulver zur Verfügung stehen und/oder beispielsweise Bis-Perfluoralkylperoxid-Strukturen ($R_f-O-O-R_f'$), die thermisch in Perfluoralkyloxyradikale spalten und direkt reagieren können oder unter Carbonyldifluorid-Abspaltung zu Perfluoralkylradikalen (weiter)reagieren und dann für Radikalreaktionen im Reaktionssystem zur chemischen kovalenten Kopplung beispielsweise der olefinisch ungesättigten Silane und/oder Siloxane mit dem PTFE-Mikropulver zur Verfügung stehen, d.h. für die Silan- und/oder Siloxanmodifizierung mit PTFE-Mikropulver genutzt werden.

[0062] Weiterhin erfindungswesentlich und erforderlich ist eine Scherbeanspruchung der PTFE-Mikropulver im Silan und/oder Siloxan, nicht nur zur Zer- und Verteilung der PTFE-Mikropulver-Agglomerate im Reaktionssystem, sondern weil bekannterweise die funktionellen Gruppen größtenteils durch PTFE-Ketten an der PTFE-Partikeloberfläche sterisch gehindert vorliegen [U. Geißler et al., Angew. Makromol. Chemie, 256 (1998) 85–88] und so für eine Reaktion nicht zugänglich sind und somit nicht reagieren können. Nur im direkten Kontakt können die funktionellen und/oder aktivierbaren Gruppen des PTFE und/oder die Radikale des PTFE mit den funktionellen/kopplungsaktiven Gruppen der Silane und/oder Siloxane während einer reaktiven Umsetzung reagieren, was gleichermaßen auch für die Reaktion der Perfluor-(peroxy-)radikale des PTFE mit den Doppelbindungen von olefinisch ungesättigten Silanen und/oder Siloxanen gilt, um eine Modifizierung der PTFE-Mikropulver mit Silan und/oder Siloxan zu erreichen.

[0063] Die chemisch kovalente Kopplung der Silane und/oder Siloxane an die PTFE-Partikeloberfläche erfolgt direkt durch Umsetzung der funktionellen Gruppen und/oder Radikale und/oder katalytisch und/oder thermisch aktivierbaren Gruppen wie beispielsweise die Pt-katalysierte Kopplung von Si-H an Doppelbindungen oder die thermische Spaltung von Bis-Perfluoralkylperoxid-Gruppen ($R_f-O-O-R_f'$) des PTFE und/oder durch Umsetzung der, durch bekannte Verfahren durch polymeranaloge Umsetzungen und/oder Pfropfreaktionen über Spacer(gruppen/ketten/moleküle) an das PTFE-gekoppelte Gruppen mit den Silanen und/oder Siloxanen.

[0064] Die chemische Kopplung unter kovalenter Bindung der Silane und/oder Siloxane am PTFE zu den Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen erfolgt mindestens an einer der folgenden Gruppen und/oder Radikale nach mindestens einem der beschriebenen Mechanismen:

- Carbonylfluoridgruppen des PTFE koppeln mit (Poly-)Amino- und/oder Amid- und/oder Hydroxy- und/oder Thiohydroxy-Gruppen am Silan und/oder Siloxan, wobei die Bindung über die Ester- und/oder Thioester-Gruppe weniger hydrolysestabil ist und deshalb die Amidbindung zu bevorzugen ist,
- Carbonsäuregruppen des PTFE, die vorher vorzugsweise zu den reaktiveren Carbonylhalogenid-Gruppen umgesetzt wurden, koppeln mit (Poly-)Amino- und/oder Amid- und/oder Hydroxy- und/oder Thiohydroxy-Gruppen am Silan und/oder Siloxan, wobei die Bindung über die Ester- und/oder Thioester-Gruppe weniger hydrolysestabil ist und deshalb die Amidbindung zu bevorzugen ist,
- Carbonsäuregruppen des PTFE, die vorher vorzugsweise zu den reaktiveren Ester-Gruppen umgesetzt wurden, koppeln mit (Poly-)Amino- und/oder Hydroxy-Gruppen am Silan und/oder Siloxan,
- Carbonsäuregruppen des PTFE koppeln mit Silanen und/oder Siloxanen, die Epoxy-/Glycidyl-Gruppen besitzen,
- Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäuregruppen des PTFE koppeln nach der Modifizierung mit (Poly-)Amin und/oder (Poly-)Amid-(poly-)amin-Verbindung(en) zu (poly-)amin-modifizierten PTFE-Mikropulvern über die gekoppelten (Poly-)Aminogruppen mit Epoxy- und/oder Isocyanat- und/oder Uretidion- und/oder Carbodiimid- und/oder Estergruppen am Silan und/oder Siloxan,
- Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäuregruppen des PTFE koppeln nach der Modifizierung des PTFE mit (Poly-)Amin-(poly-)hydroxy- und/oder (Poly-) Amid-(poly-)amin-(poly-)hydroxy- und/oder Amid-(poly)hydroxy-Verbindung(en) mit Isocyanat- und/oder Uretidion- und/oder Carbodiimid und/oder Estergruppen am Silan und/oder Siloxan,
- Perfluoralkylengruppen des PTFE, die vorhanden sind oder thermisch durch CO_2 und HF-Abspaltung und/oder nur durch HF-Abspaltung generiert wurden, koppeln mit Amino- und/oder Hydroxy- und/oder Thiohydroxy- und/oder Si-H-Gruppen am Silan und/oder Siloxan,
- Perfluoralkyl(peroxy-)radikale und/oder thermisch generierten Perfluoralkyl-(oxy-)radikale des PTFE koppeln mit olefinisch ungesättigte Gruppen am Silan und/oder Siloxan, beispielsweise durch Vinyl- und/oder Allyl- und/oder (Meth-)Acryl- und/oder Oleyl- und/oder Crotonyl- und/oder Maleinsäure- und/oder Fumarsäure- und/oder Maleinsäureimid- und/oder (Oligo-)Butadienyl-Gruppen,
- funktionelle Gruppen am PTFE, wie z.B. (Poly-)Carbonsäure- und/oder (Poly-)Carbonsäureanhydrid- und/oder (Poly-)Carbonsäurehalogenid- und/oder (Poly-)Sulfonsäurehalogenid- und vorzugsweise (Poly-)Sulfonsäurechlorid oder (Poly-)Carbonsäureimid- und/oder (Poly-)Sulfonsäurea-

mid- und/oder (Poly-)Amino- und/oder (Poly-)Hydroxy- oder (Poly-)Epoxy- und/oder (Poly-)Hydroxy-Gruppen, die über bekannte radikalische Pfpfreaktion(en) und/oder Pfpf-(co-)polymerisation(en) generiert/gekoppelt wurden, koppeln mittels bekannten polymeranalogen Umsetzungen mit den Gruppen am Silan und/oder Siloxan über Folgereaktionen.

[0065] Neben den Reaktionen zur erfindungsgemäßen Kopplung zu den Silan-PTFE-und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen können auch parallel Kopplungsreaktionen mit weiteren/anderen Gruppen ablaufen, wobei bekanntermaßen mit der Auswahl der Reaktionsbedingungen und der Reaktanten als Silan- und/oder Siloxan-Reinsubstanz oder -Mischungen diese Kopplungs- und Modifizierungsreaktion gesteuert werden können.

[0066] Als Silane und/oder Siloxane werden vorzugsweise kommerzielle Silane und/oder Siloxane mit mindestens einer (End-)Gruppe pro Silan- und/oder Siloxan-Molekül der Struktur



wobei mit $n = 1$

-R- mit oder ohne Heteroatomen an das PTFE kovalent gebunden ist, und

-R- ein Kohlenwasserstoff mit oder ohne Heteroatomen in der Kette oder ein (Poly)(Organo)siloxan ist, und/oder mit $n = 0$

die Silan- und/oder Siloxangruppe nach Addition an eine Perfluoralkylengruppe direkt am PTFE gekoppelt vorliegt,

und

$R^1, R^2, R^3 = -H, -Halogen, -OR^{**}, -O-CO-R^{***}$ und/oder $-NR^{**}_2$ sind,

oder

$R^1 = Alkyl, Alkylphenyl, Alkylenaryl, Phenyl, Aryl, Vinyl, Allyl$ ist, und

$R^2, R^3 = -H, -Halogen, -OR^{**}, -O-CO-R^{***}$ und/oder $-NR^{**}_2$ sind,

oder

$R^1, R^2 = Alkyl, Alkylphenyl, Alkylenaryl, Phenyl, Aryl, Vinyl, Allyl$ sind,

und

$R^3 = -H, -Halogen, -OR^{**}, -O-CO-R^{***}, -NR^{**}_2$ ist, jeweils mit $R^{**} = Alkyl, Alkylphenyl, Alkylenaryl, Phenyl, Aryl$, und

$R^{***} = H, Alkyl, Alkylphenyl, Alkylenaryl, Phenyl, Aryl$

für die chemisch kovalente Kopplung mit PTFE-Mikropulver eingesetzt.

[0067] Dabei ist vorteilhafterweise mit $n = 1$ -R- das Bindeglied zwischen der Kopplungsstelle am PTFE und der -SiR¹R²R³-Gruppe. -R- kann dabei eine Kohlenwasserstoffgruppe als Spacer sein, der über die

genannten Reaktionen am PTFE über kovalente Bindungen gekoppelt vorliegt.

[0068] Im Falle, dass keine Heteroatome in der (Spacer-)Kette vorkommen, kann -R- beispielsweise Alkyl, Phenyl, Aryl, Arylalkyl, Arylenalkyl, Cycloalkyl oder Cycloalkenylalkyl sein. Im Falle, dass Heteroatome und/oder Gruppen im Molekül/ in der (Spacer-)Kette -R- vorkommen, können dies beispielsweise -O-, -S-, -NR*, -CX-Y-, -X-CY-, -CX-NR*, -NR*-CX-, -NR*-CX-Y-, -X-CY-NR* [mit X, Y = O und/oder S und/oder NR* und mit R* = H, Alkyl, Phenyl, Aryl oder ein (cyclo-)aliphatisches und/oder arylaliphatisches und/oder Aryl-(Spacer)Molekül(kette) ohne oder mit Verzweigung(en) und ohne oder mit mindestens einer weiteren, funktionellen Gruppe und/oder reaktiven Gruppe und vorzugsweise reaktiven Silan- und/oder Siloxangruppe der Struktur -SiR¹R²R³] sein.

[0069] -R- kann aber auch ein (Poly)(Organo)siloxan (spacer) sein, der über die genannten Reaktionen am PTFE über kovalente Bindungen chemisch gekoppelt vorliegen kann.

[0070] Weiterhin ist vorteilhafterweise mit $n = 0$ die Silan- und/oder Siloxangruppe nach der Addition an eine Perfluoralkylengruppe direkt am PTFE gekoppelt vorliegt. Soweit einer der Substituenten am Silan oder Siloxan ein Halogen ist, kann dies vorteilhafterweise Chlor (Cl) sein.

[0071] Dem Fachmann sind die chemischen Besonderheiten und Reaktionsbedingungen des Einsatzes der unterschiedlichen Silane und/oder Siloxane hinsichtlich der Reaktivität und der möglichen Nebenreaktionen bekannt, so dass er dies bei der Auswahl, welche Silane und/oder welche Siloxane gekoppelt werden sollen, bereits berücksichtigt.

[0072] Vorzugsweise werden die PTFE-Mikropulver mit kopplungsfähigen Silanen und/oder Siloxanen für die Synthese am PTFE gekoppelter, linearer Poly(organo)siloxane modifiziert, indem monofunktionelle lineare Poly(organo)siloxane in die Kopplungsreaktion eingesetzt werden. In diesem Fall wirken die am PTFE-gekoppelten Silan- und/oder Siloxangruppen als Endgruppe.

[0073] In die Synthesen zur Herstellung linearer und/oder verzweigter und/oder vernetzter Poly(organo)siloxane können Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen (PTFE-Mikropulver mit kopplungsfähigen Silanen und/oder Siloxanen) ebenso eingesetzt werden.

[0074] Durch den Einsatz von Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen (PTFE-Mikropulver mit kopplungsfähigen Silanen und/oder Siloxanen) mit 1 bis 3 Kopplungsstellen können je nach Art und

Zusammensetzung der Reaktanten/Ausgangsstoffe und der Prozess-/Reaktionsführung bei der Herstellung/Synthese der Poly(organo)-siloxan-PTFE-Produkte Verzweigungen und/oder Vernetzungen mit einstellbarer Verzweigungs- und/oder Vernetzungsdichte entstehen, wodurch die Struktur der Poly(organo)siloxan-PTFE-Produkte sowie deren Produkteigenschaften festgelegt werden.

[0075] Für die unterschiedlichen Produktrichtungen der Poly(organo)siloxane können in die Synthese und/oder Modifizierung von Poly(organo)siloxanen speziell modifizierte PTFE-Mikropulver eingesetzt werden, an dessen PTFE-Partikeloberfläche chemisch kovalent (Mono-)Silane und/oder (Organo)siloxane mit 1 bis 3 Kopplungsstellen und auch (Di-/Tri-/Poly-)Silane und/oder (Poly)(Organo)siloxane mit mehr als 1 Kopplungsstelle gekoppelt sind.

[0076] Zu beachten ist, dass im Falle des erfindungsgemäßen Einsatzes von PTFE-Mikropulvern, die mit mehr- und/oder polyfunktionellen Materialien modifiziert worden sind, aufgrund der höheren Dichte an gekoppelten Silan- und/oder Siloxan-Verbindungen Zyklen und/oder Verzweigungen und/oder auch Vernetzungen auftreten können, sofern diese nicht schon gezielt hergestellt worden sind.

[0077] Dementsprechend kann erfindungsgemäß durch die Auswahl der Silane und/oder Siloxane und/oder der jeweiligen PTFE-Mikropulver eine große Anzahl und eine Vielzahl an Varianten von Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen hergestellt werden.

[0078] Erfindungsgemäß bevorzugte Silane und/oder Siloxane zur Herstellung der Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen sind beispielsweise:

a) zur radikalischen Kopplung über Perfluor-(peroxy-/oxy-)radikale am PTFE:

- Allyldimethylchlorsilan
- Allyldimethylsilan
- m-Allylphenylpropyldimethylchlorsilan
- [(Bicycloheptenyl-)ethyl-]dimethylchlorsilan
- (Bicycloheptenyl-)dimethylchlorsilan
- Diallylmethylmethoxysilan
- [2-(3-Cyclohexenyl-)ethyl-]dimethylchlorsilan
- [2-(3-Cyclohexenyl-)ethyl-]dimethylmethoxysilan
- Dimethylamino-vinyldimethylsilan
- Divinyldichlorsilan
- Divinyldimethoxysilan
- 1,3-Divinyl-tetramethyldisiloxan
- 1,3-Divinyl-1,3-dimethyl-1,3-dichlordisiloxan
- 1,3-Divinyl-1,3-dimethyl-1,3-dimethoxydisiloxan
- 1,3-Divinyl-1,3-diphenyl-1,3-dimethylsiloxan
- 1,4-Divinyltetramethyldisilylethan
- 1,5-Divinyl-hexamethyltrisiloxan
- 1,5-Divinyl-3-phenylpentamethyltrisiloxan

- Divinyldimethylsilan
 - 5-Hexenyldimethylchlorsilan
 - 5-Hexenyldimethylmethoxysilan
 - N-(3-Methacryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyldimethylmethoxysilan
 - (Methacryloxymethyl-)dimethylmethoxysilan
 - 3-Methacryloxypropyldimethylchlorsilan
 - 3-Methacryloxypropyldimethylmethoxysilan
 - (3-[Meth-]Acryloxypropyl-)dimethylchlorsilan
 - (3-[Meth-]Acryloxypropyl-)dimethylmethoxysilan
 - (3-[Meth-]Acryloxypropyl-)methylmethoxysilan
 - 3-(N-Allylamino-)propyldimethylmethoxysilan
 - Hexavinyldisiloxan
 - 7-Octenyldimethylchlorsilan
 - 7-Octenyldimethylsilan
 - Pentavinyln-pentamethylcyclopentasiloxan
 - Styrylethyl-dimethylmethoxysilan
 - 3-(N-Styrylmethyl-2-aminoethylamino-)propyldimethylmethoxysilan
 - Tertaallylsilan
 - Tetravinyldimethyl-disiloxan
 - Tetravinylsilan
 - Trivinylchlorsilan
 - Trivinylsilan
 - 10-Undecenyldimethylchlorsilan
 - 10-Undecenyldimethylmethoxysilan
 - Vinyldimethylchlorsilan
 - Vinyldimethylmethoxysilan
 - Vinyldimethylsilan
 - Vinylphenylmethylchlorsilan
 - Vinylphenylmethylmethoxysilan
 - Vinylphenylmethylsilan
 - Vinyltetramethyl-disiloxan
 - Vinygruppenterminiertes Polysiloxan
- b) zur Kopplung mit dem PTFE über die Addition an Perfluoralkylgruppen:
- 1-Amino-2-(dimethylethoxysilyl-)propan
 - N-(2-Aminoethyl)-3-aminoisobutyldimethylmethoxysilan
 - N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyldimethylmethoxysilan
 - N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyldimethylethoxysilan
 - 3-Aminopropyldimethylethoxysilan
 - Mercaptomethyl-dimethylmethoxysilan
 - 3-Mercaptopropyldimethylmethoxysilan
 - N-(3-Methacryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyldimethylmethoxysilan
 - Phenylmethylchlorsilan
 - 3-(N-Styrylmethyl-2-aminoethylamino-)propyldimethylmethoxysilan
 - 1,2-Bis-(dimethylsilyl-)benzen
 - 1,4-Bis-(dimethylsilyl-)benzen
 - Bis-[(p-dimethylsilyl-)phenyl-]ether
- c) zur Kopplung mit dem PTFE über die Carbonylfluoridgruppen und/oder reaktivierten Carbonsäurehalogenidgruppen und/oder Carbonsäuregruppen am PTFE:
- 1-Amino-2-(dimethylethoxysilyl-)propan

- N-(2-Aminoethyl)-3-aminoisobutyldimethylmethoxysilan
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyldimethylmethoxysilan
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyldimethylethoxysilan
- 3-Aminopropyldimethylethoxysilan
- (3-Glycidoxypropyl)-dimethylethoxysilan
- N-(3-Methacryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyldimethylmethoxysilan
- 3-(N-Styrylmethyl-2-aminoethylamino-)propyldimethylmethoxysilan
- N-(Hydroxyethyl)-aminopropyltrimethoxysilan
- Hydroxymethyltriethoxysilan

d) zur Kopplung mit dem PTFE über die freien Aminogruppen nach der reaktiven Umsetzung der Carbonylfluoridgruppen, Carbonsäuregruppen und Perfluoralkylengruppen am PTFE mit beispielsweise Di- und/oder Polyaminen wie Hexamethyldiamin und/oder Dipropylentriamin und/oder Polyethylenimin und/oder Polyamidamin:

- 11-Bromundecyldimethylchloresilan
- 11-Bromundecyldimethylmethoxysilan
- 10-(Carbomethoxy)-decyldimethylmethoxysilan
- 2-Chlorethyldimethylmethoxysilan
- Chlormethylmethoxysilan
- Chlormethylmethoxyisopropoxysilan
- ((Chlormethyl)-phenylethyl)-dimethylmethoxysilan
- 2-(4-Chlorsulfonylphenyl)ethyldimethylmethoxysilan
- 3-Brompropyldimethylethoxysilan
- 3-Brompropyldimethylmethoxysilan
- 3-Chlorpropyldimethylmethoxysilan
- 2(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyldimethylmethoxysilan
- (3-Glycidoxypropyl)-dimethylethoxysilan

e) zur Kopplung mit dem PTFE über die Epoxygruppen beispielsweise des am PTFE radikalisch gepfropften Glycidylmethacrylat:

- 1-Amino-2-(dimethylethoxysilyl)propan
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminoisobutyldimethylmethoxysilan
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyldimethylmethoxysilan
- N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyldimethylethoxysilan
- 3-Aminopropyldimethylethoxysilan
- N-(3-Methacryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyldimethylmethoxysilan
- 3-(N-Styrylmethyl-2-aminoethylamino-)propyldimethylmethoxysilan

f) zur Kopplung mit dem PTFE über die Hydroxygruppen des radikalisch gepfropften Hydroxyethylmethacrylat:

- 3-Isocyanatopropyldimethylchloresilan
- 3-Isocyanatopropyldimethylmethoxysilan
- 3-Isocyanatopropyldimethylethoxysilan

g) zur Kopplung von Silan- und/oder Siloxan-Verbindungen mit mindestens einer Si-H-Gruppe an olefinisch ungesättigte Doppelbindungen direkt am PTFE und/oder über die am PTFE über die funktionellen Gruppen und/oder Perfluoralkyl-(peroxy-) radikale gekoppelten Materialien mit mindestens einer weiteren, olefinisch ungesättigten Gruppe durch (Pt-katalysierte) Kopplung des Si-H im Silan und/oder Siloxan mit mindestens einer weiteren, zur Siloxan-Kopplung und/oder zur reaktiven Umsetzung befähigten Gruppe.

[0079] Die vorangegangene Aufzählung der Silan- und Siloxan-Substanzen erhebt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit.

[0080] Der Fachmann kann aus dem bekannten Wissen abschätzen, welche Verbindungen für welche PTFE-Modifizierungen eingesetzt werden können, wobei auch eine Substanz für Reaktionen an verschiedenen funktionellen Gruppen und/oder Radikalen und/oder katalytisch und/oder thermisch aktivierbaren Gruppen und/oder Perfluoralkylperoxiden eingesetzt werden kann, und welche Nebenreaktionen die gewünschte Modifizierung in Frage stellen können. Mit diesem Wissen kann der Fachmann die Synthesen planen und mit wenigen Versuchen abklären, welche Modifizierung optimal ist für die Herstellung der erfindungsgemäßen Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen als Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere.

[0081] Die eingesetzten Silane und/oder Siloxane können als Reinsubstanz oder auch als Mischung eingesetzt werden, wobei der Fachmann mit seinem Wissen die Zusammensetzung der Mischungsbestandteile abschätzen kann und danach weiß, welche Verbindungen zusammen eingesetzt werden können und welche nicht, und ob er gegebenenfalls die entstandenen Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen noch bearbeiten, wie beispielsweise reinigen muss.

[0082] Vorteilhaft besitzt das strahlenmodifizierte PTFE direkt am PTFE gebundene/verankerte funktionelle Gruppen, die mit Silan- und/oder Siloxan-Verbindung(en) eine chemisch kovalente Kopplung realisieren. Nach der Kopplung des PTFE mit Silanen und/oder Siloxanen als Monomere und/oder Oligomere können diese als Ausgangsstoffe in die nachfolgende Synthese/Herstellung von Poly(organo)siloxan eingesetzt werden. Die Synthese/Herstellung von Poly(organo)siloxan kann aber auch gleichzeitig mit einer Kopplung des PTFE realisiert werden.

[0083] Als PTFE werden vorzugsweise PTFE-Mikropulver eingesetzt, die durch eine Elektronen- oder Gamma-Strahlenmodifizierung hergestellt und/oder modifiziert 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 mindestens 50 kGy Elektronen- und/oder Gamma-Strahlung bestrahlt wurden und/oder durch thermomechanischen Abbau hergestellt wurden, wie beispielsweise das TF 9205 von 3M/Dyneon, das vorteilhaft nachträglich mit mindestens 50 kGy Elektronen- und/oder Gamma-Strahlung bestrahlt wurde. Das PTFE-Mikropulver TF 9205 kann aber auch in einer Modifizierung über die thermisch aktivierbaren Gruppen, beispielsweise mit Amino- und/oder Hydroxy-Gruppen, vormodifiziert und dann weiter zu den erfindungsgemäßen Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen umgesetzt werden.

[0084] Die PTFE-Mikropulver können in reiner Form oder als Gemisch eingesetzt werden. Vorteilhaft ist der Einsatz von strahlenmodifiziertem PTFE-Mikropulver aus PTFE-Emulsionspolymer und/oder PTFE-Suspensionspolymer aus PTFE-Primärware (virginalem PTFE) und/oder PTFE-Recyclat/Regenerat/Sekundärware oder Gemischen davon. Beispielsweise können die PTFE-Mikropulver vor dem Einsatz nach bekannten Verfahren chemisch modifiziert und mit funktionellen Gruppen und/oder Radikalen ausgerüstet werden.

[0085] Vorteilhaft ist der Einsatz von PTFE als PTFE-Primärware (virginalem PTFE), wie beispielsweise TF 2025 und/oder TF 1750 (3M/Dyneon), das vor und/oder während der Herstellung der Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen mit 500 kGy bestrahlt wird. Es kann aber auch beispielsweise mit 700 kGy Gamma-bestrahltes PTFE-Rezyklat/Regenerat aus der Zerspannung von Halbzeugen eingesetzt werden. Unbestrahltes PTFE ohne oder mit einer zu niedrigen Konzentration an funktionellen Gruppen und/oder Radikalen sollte weiter modifiziert werden, beispielsweise durch Elektronen- oder Gamma-Strahlenmodifizierung in Gegenwart von (Luft-) Sauerstoff mit mindestens 50 kGy nach bekannten Verfahren, damit die chemisch kovalente Kopplung und Kompatibilisierung nachfolgend realisiert werden kann.

[0086] Beispielsweise entstehen schon im Syntheseprozess von (Poly)(Organo)siloxan(en) beim Einsatz von strahlenchemisch modifiziertem PTFE-Mikropulver aus PTFE-Emulsionspolymer und/oder PTFE-Suspensionspolymer und/oder von thermomechanisch abgebautem PTFE und/oder von PTFE-Mikropulver aus einem PTFE-Polymerisationsprozess (beispielsweise Zonyl™ MP1600 oder TF 9207) nach erfindungsgemäßer Scherbeanspruchung stabile (Poly)(Organo)siloxan-PTFE-Dispersionen ohne Sedimentationsneigung. Jedoch wird in Abhängigkeit von den PTFE-Mikropulvereigenschaften, der PTFE-Konzentration und der Viskosität im Reaktionssystem

ohne Rührung in diesen (Poly)(Organo)siloxan-PTFE-Dispersionen allgemein eine Verdichtung der Dispersion durch die Schwerkraft beobachtet, d.h. die chemisch gekoppelte/kompatibilisierte (Poly)(Organo)siloxan-PTFE-Dispersion kann sich nach unten verdichten und es bilden sich zwei Phasen/Schichten, die jedoch wieder durch Rühren schnell homogenisiert werden können. Die Ausbildung und Verdichtung der (Poly)(Organo)siloxan-PTFE-Dispersion wird durch die PTFE-Mikropulvereigenschaften, speziell die Zer- und Verteilung des PTFE in den Ausgangsstoff(en) zur (Poly)(Organo)siloxan-Synthese, die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung des PTFE (abhängig von der Art und der strahlenchemischen und/oder plasmachemischen Modifizierung des eingesetzten PTFE-Mikropulvers) und durch die Art und die Konzentration an Modifizierungsstellen am PTFE und/oder durch gegebenenfalls direkt durch chemische Modifizierung über polymeranaloge Reaktionen veränderten PTFE-Mikropulvereigenschaften und durch die Herstellungsparameter bei der Prozessführung zur Herstellung der (Poly)(Organo)siloxane beeinflusst, d.h. ist von mehreren komplex miteinander zusammenhängenden Faktoren abhängig.

[0087] Durch die unter Scherung während der Dispergierung generierte Ladungstrennung erfolgt eine negative Aufladung der PTFE-Partikel, die zur Abstoßung der PTFE-Partikel untereinander beispielsweise in einer Dispersion führt, wodurch die Stabilität der Dispersion erreicht wird. Die elektrostatische Aufladung der PTFE-Partikel ist primär die treibende Kraft zur Verhinderung der PTFE-Sedimentation. Auch bei Verdünnung wird keine Sedimentation, nur eine konzentrationsbedingte geringere Dispersionsschichtdicke im Reaktionssystem ohne Rührung oder aktive Dispergierung, d.h. im Ruhezustand, beobachtet.

[0088] Die erfindungsgemäßen Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen sind als Ausgangsstoffe für die vielseitigen Produktsynthesen und die Silikon-Modifizierung auf dem Gebiet der Silikonchemie/Poly(organo)siloxane anwendbar, die die Silikonflüssigkeiten (und speziell Silikonöle), Silikonfette, Silikonkautschuke und Silikonelastomere sowie Fluorsilikone umfassen. Diese erfindungsgemäßen Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen sind aber gerade auch für die Silikonprodukt-herstellung und/oder Produktmodifizierung über eine reaktive Umsetzung einsetzbar, an die tribologische Anforderungen gestellt werden. Sie werden direkt in die Synthese und/oder in die reaktive Umsetzung mit oder in reaktiven Silikonsystemen eingesetzt.

[0089] Chemisch gekoppelte/kompatibilisierte Silikon-/Poly(organo)siloxan-PTFE-Produkte in der breiten Palette können beispielsweise als Spezialschmierstoffe (Silikonöl-PTFE-Dispersionsschmierstoff, Silikon(öl)-PTFE-Fette und Silikon(öl)-PTFE-

Pasten), als Dichtmasse, als (Silikonelastomer-)Dichtungsmaterial etc. mit den Einsatzgebieten Maschinenbau, Fahrzeugtechnik, Luft- und Raumfahrt verwendet werden. Im Vergleich zum reinen Silikonprodukt ohne eine PTFE-Modifizierung oder mit physikalisch eingemischtem PTFE-Pulver führen die mit den erfindungsgemäß modifizierten PTFE-Mikropulver-Produkten bei der Anwendung in bewegten Teilen mit tribologischen Anforderungen auch bei höheren Temperaturen zu verbesserten tribologischen Eigenschaften hinsichtlich Gleitreibung und Verschleiß.

[0090] Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung ist, dass Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen mit Monomeren und/oder Oligomeren für die Synthese/Herstellung und/oder zur reaktiven Umsetzung von Polymeren/Poly(organo)siloxan(en) eingesetzt werden können. Damit lassen sich chemisch gekoppelte/kompatibilisierte Poly(organo)siloxane definiert mit verarbeitungsstabiler Morphologie herstellen.

[0091] Es lassen sich stabile Dispersionen von Flüssigsilikon herstellen, in denen sich die stabil dispergierte (Poly)(Organo)silan- und/oder (Poly)(Organo)siloxan-PTFE-cg-Phase (cg = chemisch gekoppelt) durch die Schwerkraft nur verdichtet, aber das PTFE nicht sedimentiert, ohne dass Additive/Zusatzstoffe und/oder Hilfseinrichtungen zur Redispersierung notwendig sind, im Gegensatz zum ansonsten in physikalischen Mischungen sedimentierenden PTFE. Vor allem in langsam vernetzenden Poly(organo)siloxan-Systemen wirkt sich diese stabile Dispersion durch die spezielle PTFE-Modifizierung und Kopplung sowie durch die elektrostatische Aufladung der PTFE-Partikel im System durch Scherung vorteilhaft aus.

[0092] Ferner ist die Nichtbrennbarkeit von Poly(organo)siloxanen ein weiterer Vorteil für zahlreiche Anwendungsgebiete. Damit steht dem Fachmann ein Werkzeug zur definierten Synthese von chemisch gekoppelten und kompatibilisierten Poly(organo)siloxan-PTFE-Produkten und/oder zur reaktiven Umsetzung von Poly(organo)siloxanen unter chemischer Kopplung und Kompatibilisierung mit PTFE für die verschiedenen Anwendungsgebiete mit tribologischen Anforderungen zur Verfügung.

[0093] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die nachfolgenden Produkte werden als Ausgangsprodukte hergestellt und in den Beispielen eingesetzt:

PTFE-Produkt MP-1

[0094] In einen 500 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Ultra-Turrax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 50 g PTF Mikropulver TF 2025 (3M/Dyneon, mit 700 kGy Gamma-bestrahlt) in 250 ml getrocknetem

NMP mit 5 g 3-Aminopropyltrimethoxysilan 10 min bei Raumtemperatur unter Reinststickstoff-Begasung bei 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 190 °C erwärmt und 2 Stunden bei 10.000 U/min umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird das PTFE abgetrennt und mehrmals mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das so hergestellte silanmodifizierte PTFE-Mikropulver (PTFE-Produkt MP-1 = PTFE-TF2025~SiOR₁) ist Ausgangsprodukt für die Poly(organo)siloxan-Synthese.

PTFE-Produkt MP-2

[0095] In einen 500 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Ultra-Turrax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 50 g PTFE-Mikropulver Zonyl MP™ 1100 (DuPont) in 250 ml getrocknetem NMP mit 10 g Hexamethyldiamin 10 min bei Raumtemperatur unter Reinststickstoff-Begasung bei 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 190 °C erwärmt und 2 Stunden bei 10.000 U/min umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird das PTFE abgetrennt und mehrmals mit Methanol gewaschen und so von ungebundenem Hexamethyldiamin gereinigt. Dieses gereinigte PTFE-Produkt wird zusammen mit 5 g (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan in Methanol mittels Ultra-Turrax bei 10.000 U/min 1 Stunde dispergiert, abgesaugt, mehrmals mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Das so hergestellte silanmodifizierte PTFE-Mikropulver (PTFE-Produkt MP-2 = PTFE-MP1100~SiOR₃) ist Ausgangsprodukt für die Poly(organo)siloxan-Synthese.

PTFE-Produkt MP-3

[0096] In einen 500 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Ultra-Turrax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 50 g PTFE-Mikropulver TF 1750 (3M/Dyneon, mit 1.000 kGy Elektronen-bestrahlt) in 250 ml getrocknetem NMP mit 5 g Vinyltrimethoxysilan und 5 g 3-Aminopropyltrimethoxysilan 10 min bei Raumtemperatur unter Reinststickstoff-Begasung bei 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 120 °C erwärmt und 4 Stunden bei 10.000 U/min umgesetzt. Danach wird auf 190 °C erwärmt und noch einmal 1 Stunde bei 10.000 U/min umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird das PTFE abgetrennt und mehrmals mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das so hergestellte silanmodifizierte PTFE-Mikropulver (PTFE-Produkt MP-3 = PTFE-TF1750~SiOR₃) ist Ausgangsprodukt für die Poly(organo)siloxan-Synthese.

PTFE-Produkt MP-4

[0097] In einen 500 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Ultra-Turrax-

rax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 50 g PTFE-Mikropulver TF 1750 (3M/Dyneon, mit 1.000 kGy Elektronen-bestrahlt) in 250 ml getrocknetem NMP mit 10 g Divinyl-1,3-dimethyl-1,3-dichlordisiloxan 10 min bei Raumtemperatur unter Reinststickstoff-Begasung bei 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 120 °C erwärmt und 4 Stunden bei 10.000 U/min umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird das PTFE abgetrennt und mehrmals mit getrocknetem Ether gewaschen und getrocknet.

Das so hergestellte siloxanmodifizierte PTFE-Mikropulver (PTFE-Produkt MP-4 = PTFE-TF1750~SiCl₂) ist Ausgangsprodukt für die Poly(organo)siloxan-Synthese.

PTFE-Produkt MP-5

[0098] In einen 500 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem Ultra-Turrax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler werden 50 g PTFE-Pulver Recyclat 07 (PTFE-Suspensionspolymer-Rezyklat aus spanender Verarbeitung von Halbzeugen, sortenrein, zerkleinert, mit 700 kGy Gamma-bestrahlt) in 250 ml getrocknetem NMP mit 10 g 3-Aminopropyltriethoxysilan 10 min bei Raumtemperatur unter Reinststickstoff-Begasung bei 5.000 U/min gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 190 °C erwärmt und 2 Stunden bei 10.000 U/min umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird das PTFE abgetrennt und mehrmals mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Das so hergestellte silanmodifizierte PTFE-Mikropulver (PTFE-Produkt MP-5 = PTFE-Rec07~SiOR₃) ist Ausgangsprodukt für die Poly(organo)siloxan-Synthese.

Oligosiloxan-1

[0099] In einem 250 ml 2-Hals-Kolben mit Flügelrührer werden 50 g Octamethylcyclotetrasiloxan mit 25 g KOH-Pulver gemischt und in einem Ölbad auf 140 °C erwärmt. Unter Rühren entsteht ein Oligosiloxan mit zunehmender Viskosität. Nach ca. 30 min wird der Rührer entfernt und das Produkt noch ca. 2 Stunden bei 140°C nachkondensiert/getempert. Es entsteht eine zähe Masse, die als Zwischenprodukt für weitere Produktsynthesen eingesetzt wird.

Oligosiloxan-2

[0100] In einem 250 ml 2-Hals-Kolben mit Flügelrührer werden 100 g Octamethylcyclotetrasiloxan mit 50 g KOH-Pulver gemischt und in einem Ölbad auf 140 °C erwärmt. Unter Rühren entsteht ein Oligosiloxan mit zunehmender Viskosität. Nach 15 min wird durch Abkühlen die Reaktion unterbrochen. Das niedrigviskose Oligosiloxan-Zwischenprodukt mit endständigen Hydroxygruppen wird für die weiteren Koppelungsreaktionen eingesetzt.

Beispiel 1:

Herstellung einer chemisch kompatibilisierten Silikonöl-PTFE-Dispersion

[0101] In einen 500 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, Zahnscheibenrührer (Dispermat) und Rückflusskühler werden 100 g zerkleinerte Masse Oligosiloxan-1 und 10 g getrocknetes, silanmodifiziertes PTFE-Produkt MP-1 vorgelegt und 200 ml Toluol zugegeben und gerührt, bis eine viskose Dispersion entstanden ist.

[0102] Zur gerührten Reaktionsmischung werden langsam 5,0 g konzentrierte Schwefelsäure zuge tropft und anschließend 1,0 g Hexamethyldisiloxan zugegeben. Diese Reaktionsmischung wird mit 5.000 U/min solange gerührt, bis eine homogene Dispersion entstanden ist. Dann werden noch 3 ml destilliertes Wasser zugegeben und weitere 2 Stunden bei 15.000 U/min gerührt.

[0103] Die Dispersion wird in einen Scheidtrichter überführt und mit destilliertem Wasser solange gewaschen, bis die Waschflüssigkeit neutral reagiert. Das Produkt wird in einen Rundkolben überführt, und am Vakuumrotationsverdampfer werden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der Rückstand wird noch einmal mit dem Ultra-Turrax®-Rührer 1 Stunde bei 15.000 U/min dispergiert. Es wird eine stabile Silikonöl-PTFE-Dispersion erhalten.

[0104] Der Silikonöl-PTFE-Dispersion wird eine Probe entnommen, und die löslichen Bestandteile werden durch mehrmaliges Extrahieren mit Petrolether entfernt. IR-spektroskopisch konnten im Differenzspektrum neben dem PTFE-Festprodukt nichtextrahierbare, d.h. am PTFE gekoppelte Silikonöreste (Polydimethylsiloxan) nachgewiesen werden, was die chemische Kopplung von Silikonöl/Polydimethylsiloxan am silanmodifizierten PTFE belegt. Diese chemisch kompatibilisierte Silikonöl-PTFE-Dispersion bleibt auch nach längerem Stehen stabil ohne Sedimentation des PTFE.

Beispiel 2:

Herstellung einer chemisch kompatibilisierten Polydimethylsiloxan-PTFE-Masse

[0105] In einem 250 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung und Zahnscheibenrührer (Dispermat) werden 120 g Oligosiloxan-2 und 30 g getrocknetes silanmodifiziertes PTFE-Mikropulver (PTFE-Produkt MP-2) bei 15.000 U/min intensiv gemischt, im Ölbad auf 140 °C erwärmt und 30 min intensiv gerührt. Der Zahnscheibenrührer wird aus der Dispersion entfernt, und die Dispersion wird noch 2 Stunden bei 140 °C thermisch nachbehandelt. Es entsteht eine zähe kautschukartige Masse.

Nach dem Abkühlen der Polydimethylsiloxan-PTFE-Masse wird eine Probe entnommen, und die löslichen Bestandteile werden durch mehrfaches Extrahieren mit Toluol unter Rühren bei 50 °C entfernt. Danach wird der Rückstand mit Petrolether extrahiert und getrocknet. IR-spektroskopisch konnten im Differenzspektrum neben dem PTFE-Festprodukt auch Polydimethylsiloxanreste nachgewiesen werden, was die chemische Kopplung von Polydimethylsiloxan am silanmodifizierten PTFE belegt.

Beispiel 3:

Herstellung eines chemisch gekoppelten Polydimethylsiloxan-PTFE-Präpolymers und Umsetzung zu einer Silikongummi-PTFE-Masse

[0106] In einem 250 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung und Zahnscheibenrührer (Dispermat) werden 120 g Oligosiloxan-2 und 40 g getrocknetes silanmodifiziertes PTFE-Mikropulver (PTFE-Produkt MP-3) vorgelegt und bei 15.000 U/min intensiv gemischt. Die Reaktionsmischung wird im Ölbad auf 140 °C erwärmt und 30 min intensiv gerührt. Nach dem Abkühlen des Polydimethylsiloxan-PTFE-Präpolymers wird eine Probe entnommen, und die löslichen Bestandteile werden durch mehrmaliges Extrahieren mit Toluol unter Rühren bei 50 °C entfernt. Abschließend wird der Rückstand mit Petrolether extrahiert und getrocknet.

[0107] IR-spektroskopisch konnten im Differenzspektrum neben dem PTFE-Festprodukt Polydimethylsiloxanreste nachgewiesen werden, was die chemische Kopplung von Polydimethylsiloxan am silanmodifizierten PTFE belegt. 50 g der Masse und 20 g Aerosil (pyrogene Kieselsäure, Evonik) werden in einem Laborkneteter bei Raumtemperatur mit 100 U/min gemischt. Nach 5 min werden noch 1,2 g Tetraethoxysilan und 1,1 g Dibutylzinn-dilaurat eingemischt. Nach weiteren 3 Minuten wird die Masse entnommen. Nach ca. 2 Stunden war diese Masse zu einem elastischen Silikongummi-PTFE-Produkt ausgehärtet.

Beispiel 4:

Herstellung einer chemisch kompatibilisierten Siloxan-PTFE-Masse

[0108] In einem 250 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung und Zahnscheibenrührer (Dispermat) werden 120 g Oligosiloxan-2 und 40 g getrocknetes siloxanmodifiziertes PTFE-Mikropulver (PTFE-Produkt MP-4) vorgelegt und bei 15.000 U/min intensiv gemischt, im Ölbad auf 140 °C erwärmt und 30 min intensiv gerührt. Nach dem Abkühlen wird eine Probe entnommen, und die löslichen Bestandteile werden durch mehrmaliges Extrahieren mit Toluol unter Rühren bei 50 °C entfernt. Abschließend wird der Rückstand mit Petrolether extrahiert

und getrocknet. IR-spektroskopisch konnten im Differenzspektrum neben dem PTFE-Festprodukt Polydimethylsiloxanreste nachgewiesen werden, was die chemische Kopplung von Polydimethylsiloxan am siloxanmodifizierten PTFE belegt.

Beispiel 5:

Herstellung einer chemisch kompatibilisierten Siloxan-PTFE-Masse

[0109] In einem 250 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung und Zahnscheibenrührer (Dispermat) werden 120 g Oligosiloxan-2 und 40 g getrocknetes silanmodifiziertes PTFE-Mikropulver (PTFE-Produkt MP-5) vorgelegt und bei 15.000 U/min intensiv gemischt, im Ölbad auf 140 °C erwärmt und 30 min intensiv gerührt. Nach dem Abkühlen wird eine Probe entnommen, und die löslichen Bestandteile werden durch mehrmaliges Extrahieren mit Toluol unter Rühren bei 50 °C entfernt. Abschließend wird der Rückstand mit Petrolether extrahiert und getrocknet. IR-spektroskopisch konnten im Differenzspektrum neben dem PTFE-Festprodukt Polydimethylsiloxanreste nachgewiesen werden, was die chemische Kopplung von Polydimethylsiloxan am silanmodifizierten PTFE belegt.

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

- DE 10351812 A1 [0018]
- DE 10351813 A1 [0018]
- DE 10351814 A1 [0018]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Winnacker-Küchler (Hrsg.: Harnisch, H.; Steiner, R.; Winnacker, K.), Chemische Technologie, Organische Technologie II, 4. Auflage, Bd. 6, Carl Hanser Verlag, München, (1982), S. 830–834 [0008]
- U. Geißler et al., Angew. Makromol. Chemie, 256 (1998) 85–88 [0062]

Patentansprüche

1. Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen, bestehend aus einem oder mehreren, niedermolekularen und/oder monomeren und/oder oligomeren und/oder polymeren Silanen und/oder einem oder mehreren, niedermolekularen und/oder monomeren und/oder oligomeren und/oder polymeren Siloxanen und PTFE-Partikeln mit funktionellen und/oder aktivierten Gruppen und/oder Radikalen, wobei nach einer reaktiven Umsetzung die Silane und/oder Siloxane mindestens teilweise über die funktionellen und/oder aktivierten Gruppen und/oder über die Radikale an das PTFE direkt oder über Spacergruppen chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt sind.

2. Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen nach Anspruch 1, bei denen nach einer reaktiven Umsetzung die Silane und/oder Siloxane im Wesentlichen vollständig über die funktionellen und/oder aktivierten Gruppen und/oder über die Radikale an das PTFE direkt oder über Spacergruppen am PTFE chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt sind.

3. Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen nach Anspruch 1, bei denen strahlenchemisch modifizierte und/oder plasmachemisch modifizierte und/oder mittels polymeranaloger Umsetzungen über Radikal-, Substitutions- und Additionsreaktionen modifizierte PTFE-Partikel nach einer reaktiven Umsetzung chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt vorliegen.

4. Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen nach Anspruch 1, bei denen PTFE-Partikel funktionelle Gruppen und/oder persistente Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale für weitere Modifizierungsreaktionen in Form von Substitutions- und/oder Additions- und/oder Radikalreaktionen aufweisen.

5. Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen nach Anspruch 4, bei denen Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure-Gruppen und/oder Perfluoralkylengruppen für weitere Modifizierungsreaktionen in Form von Substitutions- und/oder Additionsreaktionen vorhanden sind.

6. Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen nach Anspruch 1, bei denen die PTFE-Partikel chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt sind mit einem oder mehreren, niedermolekularen und/oder monomeren und/oder oligomeren und/oder polymeren Silanen und/oder Siloxanen, die mindestens eine (End-)Gruppe pro Silan- und/oder Siloxan-Molekül der Struktur



aufweisen, wobei mit

$n = 1$ -R- mit oder ohne Heteroatomen an das PTFE kovalent gebunden ist,

und

-R- ein Kohlenwasserstoff mit oder ohne Heteroatomen in der Kette oder ein (Poly)(Organo)siloxan ist, und/oder mit

$n = 0$ die Silan- und/oder Siloxangruppe nach Addition an eine Perfluoralkylengruppe direkt am PTFE gekoppelt vorliegt,

und

$R^1, R^2, R^3 = -H, -Halogen, -OR^{**}, -O-CO-R^{***}$ und/oder $-NR^{**}_2$ sind,

oder

$R^1 = Alkyl, Alkylphenyl, Alkylenaryl, Phenyl, Aryl, Vinyl, Allyl$ ist,

und

$R^2, R^3 = -H, -Halogen, -OR^{**}, -O-CO-R^{***}$ und/oder $-NR^{**}_2$ sind,

oder

$R^1, R^2 = Alkyl, Alkylphenyl, Alkylenaryl, Phenyl, Aryl, Vinyl, Allyl$ sind,

und

$R^3 = -H, -Halogen, -OR^{**}, -O-CO-R^{***}, -NR^{**}_2$ ist,

jeweils mit $R^{**} = Alkyl, Alkylphenyl, Alkylenaryl, Phenyl, Aryl$, und

$R^{***} = H, Alkyl, Alkylphenyl, Alkylenaryl, Phenyl, Aryl$.

7. Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen nach Anspruch 6, bei denen

-R- ein Kohlenwasserstoff ohne Heteroatome im Molekül oder in der (Polymer)Kette Alkyl, Phenyl, Aryl, Arylalkyl, Arylenalkyl, Cycloalkyl oder Cycloalkenylalkyl ist.

8. Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen nach Anspruch 6, bei denen

-R- ein Kohlenwasserstoff mit Heteroatomen im Molekül oder in der (Polymer)Kette ist und die Gruppen $-O-, -S-, -NR^*, -CX-Y-, -X-CY-, -CX-NR^*, -NR^*-CX-, -NR^*-CX-Y-, -X-CY-NR^*$ [mit X, Y = O und/oder S und/oder NR^* und mit $R^* = H, Alkyl, Phenyl, Aryl$ oder ein (cyclo-)aliphatisches und/oder arylaliphatisches und/oder Aryl-(Spacer)Molekül(kette) ohne oder mit Verzweigung(en) ohne oder mit mindestens einer weiteren, funktionellen Gruppe und/oder reaktiven Gruppe] besitzen.

9. Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen nach Anspruch 8, bei denen weitere funktionelle und/oder reaktive Gruppen reaktive Silan- und/oder Siloxangruppen der Struktur $-SiR^1R^2R^3$ vorhanden sind.

10. Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen nach Anspruch 6, bei denen das Halogen als R^1, R^2 und/oder R^3-Cl ist.

11. Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen nach Anspruch 1, bei denen einzelne oder mehrere der Silane oder Siloxane funktionelle Gruppen und/oder olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisen

12. Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen nach Anspruch 1, bei denen mindestens eine weitere Gruppe zur Silan- oder Siloxankopplung pro Molekül vorliegt.

13. Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen nach Anspruch 1, bei denen die Spacergruppen eine Si-H-Gruppe besitzen und im Reaktionssystem ein Platin-Katalysator vorhanden ist.

14. Verfahren zur Herstellung von Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen, bei dem modifizierte PTFE-(Mikro-)Pulver und ein oder mehrere niedermolekulare und/oder monomere und/oder oligomere und/oder polymere Silane und/oder ein oder mehrere niedermolekulare und/oder monomere und/oder oligomere und/oder polymere Siloxane unter Schereinwirkung unter Ausbildung kovalenter Bindungen reaktiv umgesetzt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere von einem oder mehreren Silanen und/oder einem oder mehreren Siloxanen und modifizierte PTFE-Partikel mit funktionellen Gruppen und/oder aktivierbaren Gruppen unter Schereinwirkung unter Ausbildung kovalenter Bindungen reaktiv umgesetzt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem als modifizierte PTFE-(Mikro-)Pulver Pulver mit funktionellen und/oder aktivierten und/oder aktivierbaren Gruppen und/oder Radikalen eingesetzt werden.

17. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem kovalente Bindungen zwischen den Silanen und/oder Siloxanen und den modifizierten PTFE-Partikeln über funktionelle und/oder aktivierte Gruppen und/oder über Radikale direkt am PTFE oder über Spacergruppen ausgebildet werden.

18. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem kovalente Bindungen zwischen den modifizierten PTFE-Partikeln und Silanen und/oder Siloxanen und weiteren Monomeren und/oder Oligomeren und/oder Polymeren ausgebildet werden.

19. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem eine Synthesereaktion und/oder reaktive Modifizierung unter Schereinwirkung realisiert wird.

20. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem zur Synthese und/oder Modifizierung unter Schereinwirkung mit einem Ultra-Turrax- und/oder Zahnscheibenrührer eingesetzt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem Vinyl-modifizierte Silane und/oder Siloxane eingesetzt werden.

22. Verwendung von Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 13 und hergestellt nach den Ansprüchen 14 bis 21 als Basiskomponente und/oder Additiv für die Silikonproduktherstellung und/oder Silikonmodifizierung für (Silikon-)Materialien mit tribologischen Anforderungen, speziell für Silikonflüssigkeiten und/oder Spezialschmierstoffe und/oder für Silikonkautschuke und/oder Silikonelastomere und/oder Silikonharze und/oder Fluorsilikone.

23. Verwendung von Silan-PTFE- und/oder Siloxan-PTFE-Verbindungen gemäß Anspruch 22 in Schmierstoffen und/oder in Dichtungen oder als Dichtmaterialien in bewegten Teilen mit tribologischen Anforderungen bei höheren Temperaturen.

Es folgen keine Zeichnungen