



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 26 058 B4** 2005.11.17

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 26 058.7**
(22) Anmeldetag: **03.06.2003**
(43) Offenlegungstag: **05.01.2005**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **17.11.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08J 11/10**
C08J 11/12, C08J 3/28, B29B 17/00,
C08L 27/18, C08L 77/00

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

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

(74) Vertreter:
Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden

(72) Erfinder:
**Lehmann, Dieter, Dr., 01640 Coswig, DE; Hupfer,
Bernd, 01307 Dresden, DE; Geißler, Uwe, 01277
Dresden, DE; Lappan, Uwe, Dr., 14727 Premnitz,
DE; Reinhardt, Gerd, 01796 Pirna, DE; Kunze,
Klaus, Dr., 01157 Dresden, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
JP 04139238 A, (Pat. Abstr. of Jp.);

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Recycling von glasfaserverstärktem Polytetrafluorethylen (PTFE/GF) zu
PTFE/GF-Polymer-Compounds und deren Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Recycling von glasfaserverstärktem Polytetrafluorethylen (PTFE/GF), bei dem PTFE/GF zu einem PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil abgebaut wird und danach diese PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil allein oder im Gemisch mit reinem PTFE-Mikropulver im Verhältnis von 1 : 99 bis 99 : 1 mit mindestens einem Polymer/Polymergemisch in Schmelze unter Bildung eines Compounds homogenisiert werden, wobei der Anteil an PTFE-Mikropulver insgesamt im Compound maximal 50 Ma.-% beträgt, und wobei im Falle des Abbaus des PTFE/GF

(a) zu einem nichtfunktionalisierten oder einem funktionalisierten PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil dieses Mikropulver mit einem Polymer/Polymergemisch in Schmelze als physikalische Mischung ohne chemische Kopplung homogenisiert wird und/oder

(b) zu einem funktionalisierten PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil dieses funktionalisierte Mikropulver mit einem Polymer mit Amidbindungen und/oder Aminogruppen in Schmelze reaktiv homogenisiert und umgesetzt wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein Verfahren zum Recycling von glasfaserverstärktem Polytetrafluorethylen, wie es beispielsweise zum Recycling von Abfall nach der spanenden Verarbeitung von glasfaserverstärktem Polytetrafluorethylen angewandt werden kann, sowie die Verwendung derartig recycelter glasfaserverstärkter Polytetrafluorethylen-Materialien/-Abfälle.

[0002] Polytetrafluorethylen (PTFE) wird in großem Maßstab als Gleit- und Dichtungsmaterial eingesetzt. Da PTFE auf kommerziellen Thermoplastverarbeitungsmaschinen nicht formgebend verarbeitet werden kann, werden Halbzeuge hergestellt, aus denen z. B. über spanende Verarbeitung die entsprechenden Produkte gefertigt werden können. Sortenreine Spanabfälle ohne Additive werden industriell vermahlen und vielfach der Neuware zugesetzt und somit direkt recycelt.

[0003] Um den „kalten Fluss“ zurückzudrängen, d. h. die Formbeständigkeit der PTFE-Produkte zu erhöhen, werden z. B. Glasfasern zugesetzt. In großen Mengen werden glasfaserverstärkte PTFE-Materialien (PTFE/GF) hergestellt und spanend verarbeitet. Solche glasfaserverstärkten PTFE-Abfälle können bisher nicht recycelt, das heißt einer Wiederverwertung zugeführt werden, da während oder nach der Vermahlung keine Abtrennung des Glasfaseranteils möglich ist. Eine Einarbeitung derartiger Abfälle in der Halbzeugherstellung in PTFE-Neuware führt zu einer Senkung der PTFE-Halbzeugeigenschaften und wird deshalb nicht realisiert. Diese Abfälle in einer geschätzten Größenordnung von ca. 500 t pro Jahr nur in Deutschland werden bisher entweder deponiert oder in Sondermüllverbrennungsanlagen entsorgt.

[0004] Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung eines Compounds aus Polyamid- und Perfluoralkylsubstanz(en) und Mischungen dieser Compounds mit weiteren Polymersubstanz(en) bekannt, bei dem aliphatische und/oder teilaromatische Homo- und/oder Copolyamide und/oder Polyesteramide und/oder Polyetheramide und/oder Polyesteretheramide und/oder Polyimidamide und/oder Polyamidamine und/oder Gemische dieser Polyamidverbindung(en) mit weiteren Polymeren und modifizierte Perfluoralkylsubstanz(en) ein- oder mehrstufig compoundiert und dabei oder anschließend in einer Schmelze reaktiv umgesetzt werden. Die so erhaltenen Compounds weisen modifizierte Perfluoralkylsubstanz(en) auf, die funktionelle Gruppen besitzen und mit Polyamid-Verbindung(en) in Schmelze über eine reaktive Umsetzung homogenisiert sind. Die modifizierte(n) Perfluoralkylsubstanz(en) sind im Compound in einem Anteil von 0,01 bis 90 Masse-% enthalten (DE 198 23 609, WO 99/61527).

[0005] Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass keine verstärkten Perfluoralkylsubstanzen in die Modifizierungsreaktion und in die reaktive Umsetzung mit Polyamidsubstanz(en) eingesetzt worden sind.

[0006] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mit einem Verfahren zum Recycling von glasfaserverstärktem Polytetrafluorethylen die bisher nicht verwertbaren Abfälle aus glasfaserverstärktem Polytetrafluorethylen einer Wiederverwertung zuzuführen.

[0007] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0008] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Recycling von glasfaserverstärktem Polytetrafluorethylen (PTFE/GF) wird das PTFE/GF zu einem PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil abgebaut und danach wird dieses PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil allein oder im Gemisch mit reinem PTFE-Mikropulver im Verhältnis von 1 : 99 bis 99 : 1 mit mindestens einem Polymer/Polymergemisch in Schmelze unter Bildung eines Compounds homogenisiert, wobei der Anteil an PTFE-Mikropulver insgesamt im Compound maximal 50 Ma.-% beträgt, und wobei im Falle des Abbaus des PTFE/GF

(a) zu einem nichtfunktionalisierten oder einem funktionalisierten PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil dieses Mikropulver mit einem Polymer/Polymergemisch in Schmelze als physikalische Mischung ohne chemische Kopplung homogenisiert wird und/oder

(b) zu einem funktionalisierten PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil dieses funktionalisierte Mikropulver mit einem Polymer mit Amidbindungen und/oder Aminogruppen in Schmelze reaktiv homogenisiert/umgesetzt wird.

[0009] Vorteilhafterweise erfolgt der Abbau des PTFE/GF zu einem PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil durch eine thermische und/oder strahlenchemische Behandlung.

[0010] Ebenfalls vorteilhafterweise erfolgt der Abbau des PTFE/GF zu einem funktionalisierten PTFE-Mikro-

pulver mit Glas-(faser-)anteil.

[0011] Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn der strahlenchemische Abbau mittels Elektronen- und/oder Gamma-Bestrahlung realisiert wird.

[0012] Ebenfalls vorteilhafterweise wird das PTFE/GF in Gegenwart von Reaktanten, vorzugsweise unter Sauerstoffeinfluss, strahlenchemisch abgebaut.

[0013] Weiterhin vorteilhafterweise wird das PTFE/GF mit einer Strahlendosis von größer 50 kGy und vorzugsweise mit einer Strahlendosis von größer 100 kGy strahlenchemisch abgebaut.

[0014] Auch ist es vorteilhaft, wenn das PTFE/GF vor und/oder nach dem strahlenchemischen Abbau zu Korngrößen kleiner 500 µm und bevorzugt kleiner 200 µm vermahlen wird.

[0015] Die Bestimmung des PTFE-Gehaltes im PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil, welches aus PTFE/GF hergestellt worden ist, erfolgt vorteilhafterweise über DSC, indem die Fläche(n) der Schmelz- und/oder Kristallisationspeaks des reinen PTFE-Mikropulvers mit denen des aus PTFE/GF hergestelltem PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil, verglichen werden.

[0016] Auch vorteilhafterweise wird ein PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil aus PTFE/GF mit Korngrößen kleiner 50 µm und bevorzugt kleiner 10 µm hergestellt.

[0017] Es ist auch vorteilhaft, wenn die Homogenisierung in Schmelze in einem Schmelzeknetter wie einem Ein- und/oder Zweischneckenextruder und/oder einem Knetter und/oder einer Plastifiziereinheit einer Spritzgießmaschine durchgeführt wird.

[0018] Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn als Polymer Polyamidverbindung(en) in reiner Form oder im Gemisch mit (Co-)Polyolefin(en) und/oder (Co-)Polyvinylverbindung(en) und/oder (Co-)Polykondensat(en) wie Polyester und/oder Polycarbonaten und/oder weiteren Polyamiden) und/oder (Co-)Polyadditionsverbindung(en) wie Polyurethane eingesetzt werden, wobei besonders vorteilhafterweise als Polyamidverbindung(en) Polyamid-6 und/oder Polyamid-6.6 und/oder Polyamid-12 in reiner Form oder als gefüllte und/oder verstärkte Materialien eingesetzt werden.

[0019] Auch von Vorteil ist es, wenn funktionalisierte PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil in Schmelze reaktiv umgesetzt werden.

[0020] Und auch vorteilhaft ist es, wenn die reaktive Umsetzung in einer Schmelze bei Temperaturen mindestens über dem Schmelzpunkt der Polymer(e) mit Amidbindungen und/oder Aminogruppen und vorzugsweise höher als 200°C durchgeführt wird.

[0021] Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn vor und/oder während und/oder nach der reaktiven Umsetzung eine Zumischung an reaktiven Massen realisiert wird.

[0022] Erfindungsgemäß können die erfindungsgemäß hergestellten PTFE/GF-Polymer-Compounds als Ausgangsstoff für die Herstellung von Verbundwerkstoffen, als Kompaktsubstanz, als Oberflächenmodifizierungskomponente, als Blendkomponente und/oder als Additiv verwendet werden.

[0023] Vorteilhafterweise können PTFE/GF-Polyamid-Compounds als Ausgangsstoff für die Herstellung von Verbundwerkstoffen, als Kompaktsubstanz, als Oberflächenmodifizierungskomponente, als Blendkomponente und/oder als Additiv verwendet werden.

[0024] Ebenfalls vorteilhafterweise können die PTFE/GF-Polymer-Compounds und vorzugsweise PTFE/GF-Polyamid-Compounds in Gleitlagern oder in Gleitfilmen oder in Gleitfolien oder in Gleitlacken oder in oleophoben und/oder hydrophoben oder damit ausgerüsteten Teil- oder Kompaktmaterialien oder in Formteilen oder in textilen (Flächen-)Gebilden oder in Mehrschicht-(folien-)materialien oder in Membranen oder als Lackadditiv oder als Lackschicht verwendet werden.

[0025] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Recycling von PTFE/GF ist es erstmals möglich, PTFE/GF-Abfälle zu recyceln und damit einer Wiederverwertung zuzuführen, ohne dass die einsatzbezogenen Eigenschaften des Endproduktes wesentlich verschlechtert werden. In vielen Fällen werden dessen Eigen-

schaften sogar verbessert.

[0026] Durch den Abbau von PTFE/GF werden funktionalisierte und nichtfunktionalisierte PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil erhalten. Unter nichtfunktionalisiertem PTFE-Mikropulver soll erfindungsgemäß ein PTFE-Mikropulver ohne Carbonylfluoridgruppen, Carbonsäuregruppen und/oder Perfluorolefingruppen verstanden werden.

[0027] Durch den vorteilhaften strahlenchemischen Abbau des PTFE/GF erfolgt eine Spaltung der hochmolekularen PTFE-Kette(n) in kürzerkettige Teile. Vorteilhafterweise wird der Strahlenabbau von PTFE/GF in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt, um an Kettenenden funktionelle Gruppen in Form von Carbonylfluorid und nach der Hydrolyse als Carbonsäure zu erzeugen.

[0028] An die funktionellen Gruppen sind dann in einer reaktiven Umsetzung in Schmelze Polymere mit Amidbindungen und/oder Aminogruppen ankoppelbar.

[0029] Im Falle des Vorliegens von derart funktionalisierten PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil ist es vorteilhaft, dass während der Homogenisierung in Schmelze eine reaktive Umsetzung realisiert wird, in der eine Kopplung der funktionellen Gruppen des PTFE mit beispielweise einem (Co-)Polyamid erfolgt.

[0030] Nach dem strahlenchemischen Abbau des Abfallproduktes „PTFE/GF“ zu einem PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil liegen die Glasfasern größtenteils noch mit dem Polytetrafluorethylen gemeinsam vor. Mit der Einarbeitung in ein Polymer und vorzugsweise in ein (Co-)Polyamid erfolgt dann in der Schmelze die Trennung. Dabei erfolgt unter Scherung mit dem Polymer eine Trennung von den Glasfasern ohne weitere Wechselwirkungen mit und Haftungen an dem Polytetrafluorethylen. Die somit vorhandenen kleinen und zerkleinerten separaten Glasfasern sind in der Polymer- und vorzugsweise in der Polyamidmatrix fein verteilt und wirken nun in der Matrix vorwiegend als Füllstoffkomponente.

[0031] Im Falle des Vorliegens von funktionalisiertem PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil erhöht die chemische Kopplung des Polytetrafluorethylen mit dem (Co-)Polyamid die Schmelzeviskosität des Compounds, was zu einer erhöhten Scherung und damit zu einer verbesserten Trennung von PTFE-Mikropulver und Glas-(faser-)anteil führt.

[0032] Unter Polymer/Polymergemische sollen erfindungsgemäß alle makromolekularen Substanzen verstanden werden. Die Polymergemische sind Mischungen von mindestens zwei oder mehreren makromolekularen Substanzen. Weiterhin können in den Polymeren/Polymergemischen alle an sich bekannten Zusätze wie z. B. Additive, Verstärkungs- und Füllstoffe enthalten sein.

[0033] Durch Aufarbeitung und Einarbeitung des Abfallproduktes „PTFE/GF“ in ein Polymer wird ein Produkt erhalten, das trotz des Glasfaseranteils im PTFE/GF-Abfallprodukt nachweislich vergleichbare Materialeigenschaften und tribologische Eigenschaften aufweist, wie reines Polytetrafluorethylen oder vergleichbare PTFE-Polymer-Compoundmaterialien, hergestellt aus PTFE-Mikropulver ohne Glas-(faser-)anteil.

[0034] Im weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

[0035] PTFE-E (Dyneon: TF 2025; PTFE-Emulsionspolymerisat) und PTFE-S (Dyneon: TF 1750, PTFE-Suspensionspolymerisat) werden als Vergleichsbeispiele mit PTFE/GF strahlenchemisch in Gegenwart von Luftsauerstoff abgebaut, mit Polyamid 6 compoundingiert und hinsichtlich der Materialeigenschaften und tribologisch untersucht.

[0036] PTFE/GF [Polytetrafluorethylen mit einem Glasfaseranteil von 15 Masse-% – siehe Tabelle 1] wird sortenrein gesammelt und über eine Elektronenbestrahlung in Gegenwart von Luftsauerstoff und mit einer Strahlendosis von 200 kGy zu einem funktionalisierten PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil mit einer Korngröße von kleiner 8 µm abgebaut. Anschließend wird der Anteil an Glas-(faser-)komponente im funktionalisierten PTFE-Mikropulver über DSC-Messungen (Vergleich der Schmelz- bzw. Kristallisationspeakfläche des reinen, funktionalisierten PTFE-Mikropulvers mit den so aufgearbeiteten PTFE/GF-Abfällen) ermittelt, um bei der Herstellung des Compounds definierte Mengen an zugesetztem funktionalisiertem PTFE-Mikropulver dosieren zu können.

[0037] Danach werden die Komponenten gemäß Tabelle 1 (Anteile an funktionalisiertem PTFE-Mikropulver mit Polyamid-6 in Masse-%) in einem Extruder bei 275°C innerhalb von 4 min in einer reaktiven Umsetzung homogenisiert.

[0038] An den hergestellten Compounds wurden tribologische Untersuchungen am Klötzchen-Ring-System durchgeführt. Danach konnte festgestellt werden, dass im Vergleich zu glas-(faser-)freien PTFE-PA-6-Compounds nahezu keine Unterschiede im Gleitreibungs- und Verschleißverhalten, im E-Modul, in der Zugfestigkeit und in der Kerbschlagzähigkeit feststellbar waren (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1a: Ergebnisse der physikalischen Prüfung/PTFE-PA-6-Compounds spritzfrisch

PA-Typ/ Anteil	PTFE-Typ Bestr.-Dosis/Anteil	E_t [MPa]	σ_M [MPa]	ε_M [%]	σ_B [MPa]	ε_B [%]	a_{cA} [kJ/m ²]
PTFE-E							
PA-6 / 85 Ma.-%	PTFE (TF 2025) 200 kGy / 15 Ma.-%	2360,9	59,2	4,2	53,0	14,8	6,3
PA-6 / 70 Ma.-%	PTFE (TF 2025) 200 kGy / 30 Ma.-%	2174,3	50,4	4,3	47,6	14,1	5,3
PA-6 / 50 Ma.-%	PTFE (TF 2025) 200 kGy / 50 Ma.-%	1923,1	35,0	3,9	34,5	11,7	4,0
PTFE-S							
PA-6 / 85 Ma.-%	PTFE (TF 1750) 200 kGy / 15 Ma.-%	2418,0	63,5	4,2	55,8	13,8	6,8
PA-6 / 70 Ma.-%	PTFE (TF 1750) 200 kGy / 30 Ma.-%	2257,2	51,0	4,3	48,0	16,1	5,8
PA-6 / 50 Ma.-%	PTFE (TF 1750) 200 kGy / 50 Ma.-%	2060,6	41,8	3,9	40,2	12,3	4,7
PTFE/GF-Recyclat (PTFE: Suspensions- polymerisat)							
PA-6 / 85 Ma.-%	PTFE/GF-Recyclat 200 kGy / 15 Ma.-%	2298,5	63,0	4,2	61,1	6,9	6,2
PA-6 / 70 Ma.-%	PTFE/GF-Recyclat 200 kGy / 30 Ma.-%	2211,2	51,0	4,4	50,1	6,4	5,2
PA-6 / 50 Ma.-%	PTFE/GF-Recyclat 200 kGy / 50 Ma.-%	1820,9	34,4	4,8	34,2	5,3	4,3

[0039] Die ermittelten Materialkennwerte für die PTFE-PA-6-Compounds gleicher PTFE-Anteile sind im Rahmen der Fehlerbereiche gleich.

Tabelle 1b: Ergebnisse der tribologischen Untersuchungen Prinzip: Klötzchen/Ring (Gegenkörper: 100Cr6, HRC > 56, R_z = 3,2 µm) Bestimmung der Gleitreibungszahl und der linearen Verschleißrate

PA-Typ/ Anteil	PTFE-Typ Bestr.-Dosis/Anteil	Gleitreibungszahl f					Lineare Verschleißrate
		F _N = 50 N	F _N = 100 N	F _N = 150 N	F _N = 200 N	F _N = 250 N	
PA-6 / 100 Ma.-%	-	Stick-slip-Verhalten / Ruckgleiten im Bereich von 0,55 bis 0,70					2,1 x 10 ⁻⁸
PTFE (TF 2025)							
PA-6 / 85 Ma.-%	PTFE (TF 2025) 200 kGy / 15 Ma.-%	0,20	0,18	0,20	0,19	0,19	3,0 x 10 ⁻⁹
PA-6 / 70 Ma.-%	PTFE (TF 2025) 200 kGy / 30 Ma.-%	0,16	0,17	0,18	0,17	0,16	3,4 x 10 ⁻⁹
PA-6 / 50 Ma.-%	PTFE (TF 2025) 200 kGy / 50 Ma.-%	0,14	0,15	0,13	0,14	0,13	2,7 x 10 ⁻⁹
PTFE (TF 1750)							
PA-6 / 85 Ma.-%	PTFE (TF 1750) 200 kGy / 15 Ma.-%	0,19	0,17	0,16	0,16	0,15	4,8 x 10 ⁻⁹
PA-6 / 70 Ma.-%	PTFE (TF 1750) 200 kGy / 30 Ma.-%	0,16	0,15	0,16	0,16	0,16	3,0 x 10 ⁻⁹
PA-6 / 50 Ma.-%	PTFE (TF 1750) 200 kGy / 50 Ma.-%	0,14	0,15	0,13	0,14	0,13	5,1 x 10 ⁻⁹
PTFE/GF-Recyclat (PTFE: Suspen- sionspolymerisat)							
PA-6 / 85 Ma.-%	PTFE/GF-Recyclat 200 kGy / 15 Ma.-%	0,19	0,18	0,17	0,16	0,16	7,4 x 10 ⁻⁹
PA-6 / 70 Ma.-%	PTFE/GF-Recyclat 200 kGy / 30 Ma.-%	0,19	0,18	0,18	0,17	0,17	4,8 x 10 ⁻⁹
PA-6 / 50 Ma.-%	PTFE/GF-Recyclat 200 kGy / 50 Ma.-%	0,14	0,16	0,15	0,15	0,14	5,1 x 10 ⁻⁹

[0040] Die ermittelten tribologischen Eigenschaften für die PTFE-PA-6-Compounds gleicher PTFE-Anteile sind im Rahmen der Fehlerbereiche gleich.

Beispiel 2

[0041] Entsprechend Beispiel 1 wurden die einzelnen PTFE-Materialien

- strahlenchemisch in Gegenwart von Luftsauerstoff zu den PTFE-Mikropulvertypen
 - 2a PTFE-E [200 kGy]
 - 2b PTFE-S [200 kGy] und
 - 2c PTFE/GF-Recyclat [200 kGy]
- und auch
- thermisch zu den PTFE-Mikropulvertypen
 - 2d PTFE-E [thermisch]

- 2e PTFE-S [thermisch] und
- 2f PTFE/GF-Recyclat [thermisch]

abgebaut.

[0042] Diese PTFE-Mikropulver wurden zusammen mit dem Matrixwerkstoff Polyoxymethylen (POM) in einem Doppelschneckenextruder (ZSK-30; l/d = 41, Werner&Pfleiderer) in den Verhältnissen POM : PTFE-Mikropulver = 85 : 15 und 70 : 30 Masse-% unter üblichen POM-Verarbeitungsbedingungen verarbeitet und über Spritzgießen (Spritzgießmaschine: Battenfeld 500) die entsprechenden Probekörper hergestellt.

[0043] Die anschließenden tribologischen Untersuchungen nach dem Prinzip: Klötzchen/Ring (Gegenkörper: 100Cr6, HRC > 56, $R_z = 3,2 \mu\text{m}$) zur Bestimmung der Gleitreibungszahl und der linearen Verschleißrate ergaben, dass sehr gute, in Abhängigkeit vom PTFE-Mikropulveranteil vergleichbare Gleitreibungseigenschaften und eine exzellente Verschleißfestigkeit erreicht wurden. Es gab im Wesentlichen keine Unterschiede im tribologischen Verhalten (Reibgleiteigenschaften und Verschleißfestigkeit) zwischen den PTFE-POM-Compoundmaterialien, hergestellt aus PTFE-Mikropulver ohne Glasfaseranteil (PTFE-E und PTFE-S) und dem PTFE-Mikropulver mit Glasfaseranteil (hergestellt aus dem PTFE/GF-Recyclat). Ferner waren in Abhängigkeit von der Herstellung der PTFE-Mikropulver (strahlenchemische oder thermische Herstellung aus den einzelnen PTFE-Materialien) in erster Näherung keine Unterschiede im tribologischen Verhalten bei vergleichbaren PTFE-Anteilen im PTFE-POM-Compoundmaterial erkennbar.

Beispiel 3

[0044] Entsprechend Beispiel 2 wurden die PTFE-Materialien 2a bis 2c (strahlenchemisch abgebaut) und 2d bis 2f (thermisch abgebaut) als PTFE-Mikropulver zusammen mit dem Matrixwerkstoff Polyphenylsulfid (PPS) in einem Doppelschneckenextruder (ZSK-30; l/d = 41, Werner&Pfleiderer) in den Verhältnissen PPS : PTFE-Mikropulver = 85 : 15 und 70 : 30 Masse-% unter üblichen PPS-Verarbeitungsbedingungen verarbeitet und über Spritzgießen (Spritzgießmaschine: Battenfeld 500) die entsprechenden Probekörper hergestellt.

[0045] Die anschließenden tribologischen Untersuchungen nach dem Prinzip: Klötzchen/Ring (Gegenkörper: 100Cr6, HRC > 56, $R_z = 3,2 \mu\text{m}$) zur Bestimmung der Gleitreibungszahl und der linearen Verschleißrate ergaben, dass sehr gute, in Abhängigkeit vom PTFE-Mikropulveranteil vergleichbare Gleitreibungseigenschaften und eine exzellente Verschleißfestigkeit erreicht wurden. Es gab keine nennenswerten Unterschiede im tribologischen Verhalten (Reibgleiteigenschaften und Verschleißfestigkeit) zwischen den PTFE-PPS-Compoundmaterialien, hergestellt aus PTFE-Mikropulver ohne Glasfaseranteil (PTFE-E und PTFE-S) und dem PTFE-Mikropulver mit Glasfaseranteil (hergestellt aus dem PTFE/GF-Recyclat). Ferner waren in Abhängigkeit von der Herstellung der PTFE-Mikropulver (strahlenchemische oder thermische Herstellung aus den einzelnen PTFE-Materialien) in erster Näherung keine Unterschiede im tribologischen Verhalten bei vergleichbaren PTFE-Anteilen im PTFE-PPS-Compoundmaterial erkennbar.

Beispiel 4

[0046] Entsprechend Beispiel 2 wurden die PTFE-Materialien 2d bis 2f (thermisch abgebaut) als PTFE-Mikropulver zusammen mit dem Matrixwerkstoff Polybutylenterephthalat (PBT) in einem Doppelschneckenextruder (ZSK-30; l/d = 41, Werner&Pfleiderer) in den Verhältnissen PBT : PTFE-Mikropulver = 85 : 15 und 70 : 30 Masse-% unter üblichen PBT-Verarbeitungsbedingungen verarbeitet und über Spritzgießen (Spritzgießmaschine: Battenfeld 500) die entsprechenden Probekörper hergestellt. Die anschließenden tribologischen Untersuchungen nach dem Prinzip: Klötzchen/Ring (Gegenkörper: 100Cr6, HRC > 56, $R_z = 3,2 \mu\text{m}$) zur Bestimmung der Gleitreibungszahl und der linearen Verschleißrate ergaben, dass sehr gute, in Abhängigkeit vom PTFE-Mikropulveranteil vergleichbare Gleitreibungseigenschaften und eine hohe Verschleißfestigkeit erreicht wurden. Im Wesentlichen gab es keine Unterschiede im tribologischen Verhalten (Reibgleiteigenschaften und Verschleißfestigkeit) zwischen den PTFE-PBT-Compoundmaterialien, hergestellt aus PTFE-Mikropulver ohne Glasfaseranteil (PTFE-E und PTFE-S) und dem PTFE-Mikropulver mit Glasfaseranteil (hergestellt aus dem PTFE/GF-Recyclat) bei vergleichbaren PTFE-Anteilen im PTFE-PBT-Compoundmaterial.

Beispiel 5

[0047] Entsprechend Beispiel 2 wurden die PTFE-Materialien 2a bis 2c (strahlenchemisch abgebaut) und 2d bis 2f (thermisch abgebaut) als PTFE-Mikropulver zusammen mit einem kalt-härtenden Epoxid-Gießharz als Matrixwerkstoff in den Verhältnissen Epoxid : PTFE-Mikropulver = 85 : 15 und 70 : 30 Masse-% unter üblichen

Verarbeitungsbedingungen gemischt und zu Platten gegossen. Nach der Aushärtung wurden über Sägen Probekörper hergestellt.

[0048] Die anschließenden tribologischen Untersuchungen nach dem Prinzip: Klötzchen/Ring (Gegenkörper: 100Cr6, HRC > 56, $R_z = 3,2 \mu\text{m}$) zur Bestimmung der Gleitreibungszahl und der linearen Verschleißrate ergaben, dass gute, in Abhängigkeit vom PTFE-Mikropulveranteil vergleichbare Gleitreibungseigenschaften und eine sehr gute Verschleißfestigkeit erreicht wurden. Es gab keine Unterschiede im tribologischen Verhalten (Reibgleiteigenschaften und Verschleißfestigkeit) zwischen den PTFE-Epoxid-Materialien, hergestellt aus PTFE-Mikropulver ohne Glasfaseranteil (PTFE-E und PTFE-S) und dem PTFE-Mikropulver mit Glasfaseranteil (hergestellt aus dem PTFE/GF-Recyclat). Ferner waren in Abhängigkeit von der Herstellung der PTFE-Mikropulver (strahlenchemische oder thermische Herstellung aus den einzelnen PTFE-Materialien) in erster Näherung keine Unterschiede im tribologischen Verhalten bei vergleichbaren PTFE-Anteilen im PTFE-Epoxid-Material erkennbar.

Beispiel 6

[0049] Entsprechend Beispiel 2 wurden die PTFE-Materialien 2a bis 2c (strahlenchemisch abgebaut) und 2d bis 2f (thermisch abgebaut) als PTFE-Mikropulver zusammen mit einem kalt-härtenden Polyharnstoffsystem als Matrixwerkstoff in den Verhältnissen Polyharnstoff : PTFE-Mikropulver = 85 : 15 und 70 : 30 Masse-% unter üblichen Verarbeitungsbedingungen gemischt und zu Platten gegossen. Nach der Aushärtung wurden über Sägen Probekörper hergestellt.

[0050] Die anschließenden tribologischen Untersuchungen nach dem Prinzip: Klötzchen/Ring (Gegenkörper: 100Cr6, HRC > 56, $R_z = 3,2 \mu\text{m}$) zur Bestimmung der Gleitreibungszahl und der linearen Verschleißrate ergaben, dass sehr gute, in Abhängigkeit vom PTFE-Mikropulveranteil vergleichbare Gleitreibungseigenschaften und eine extrem gute Verschleißfestigkeit erreicht wurden. Es gab keine Unterschiede im tribologischen Verhalten (Reibgleiteigenschaften und Verschleißfestigkeit) zwischen den PTFE-Polyharnstoff-Materialien, hergestellt aus PTFE-Mikropulver ohne Glasfaseranteil (PTFE-E und PTFE-S) und dem PTFE-Mikropulver mit Glasfaseranteil (hergestellt aus dem PTFE/GF-Recyclat). Ferner waren in Abhängigkeit von der Herstellung der PTFE-Mikropulver (strahlenchemische oder thermische Herstellung aus den einzelnen PTFE-Materialien) in erster Näherung keine Unterschiede im tribologischen Verhalten bei vergleichbaren PTFE-Anteilen im PTFE-Polyharnstoff-Material erkennbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Recycling von glasfaserverstärktem Polytetrafluorethylen (PTFE/GF), bei dem PTFE/GF zu einem PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil abgebaut wird und danach diese PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil allein oder im Gemisch mit reinem PTFE-Mikropulver im Verhältnis von 1 : 99 bis 99 : 1 mit mindestens einem Polymer/Polymergemisch in Schmelze unter Bildung eines Compounds homogenisiert werden, wobei der Anteil an PTFE-Mikropulver insgesamt im Compound maximal 50 Ma.-% beträgt, und wobei im Falle des Abbaus des PTFE/GF

(a) zu einem nichtfunktionalisierten oder einem funktionalisierten PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil dieses Mikropulver mit einem Polymer/Polymergemisch in Schmelze als physikalische Mischung ohne chemische Kopplung homogenisiert wird und/oder

(b) zu einem funktionalisierten PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil dieses funktionalisierte Mikropulver mit einem Polymer mit Amidbindungen und/oder Aminogruppen in Schmelze reaktiv homogenisiert und umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Abbau des PTFE/GF zu einem PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil durch eine thermische und/oder strahlenchemische Behandlung durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Abbau des PTFE/GF zu einem funktionalisierten PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein strahlenchemischer Abbau mittels Elektronen- und/oder Gamma-Strahlung durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das PTFE/GF in Gegenwart von Reaktanten, vorzugsweise unter Sauerstoffeinfluss, strahlenchemisch abgebaut wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das PTFE/GF strahlenchemisch mit einer Strahlendosis von größer 50 kGy und vorzugsweise mit einer Strahlendosis von größer 100 kGy abgebaut wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das PTFE/GF strahlenchemisch abgebaut wird und vor und/oder nach dem strahlenchemischen Abbau zu Korngrößen kleiner 500 µm und bevorzugt kleiner 200 µm vermahlen wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil aus PTFE/GF mit Korngrößen kleiner 50 µm und vorzugsweise kleiner 10 µm hergestellt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Homogenisierung in Schmelze in einem Schmelzemischer wie einem Ein- und/oder Zweischneckenextruder und/oder einem Knetter und/oder einer Plastifiziereinheit einer Spritzgießmaschine durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Polymer Polyamidverbindung(en) in reiner Form oder im Gemisch mit (Co-)Polyolefin(en) und/oder (Co-)Polyvinylverbindung(en) und/oder (Co-)Polykondensat(en) wie Polyestern und/oder Polycarbonaten und/oder weiteren Polyamiden) und/oder (Co-)Polyadditionsverbindung(en) wie Polyurethane eingesetzt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem als Polyamidverbindung(en) Polyamid-6 und/oder Polyamid-6.6 und/oder Polyamid-12 in reiner Form oder als gefüllte und/oder verstärkte Materialien eingesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem funktionalisierte PTFE-Mikropulver mit Glas-(faser-)anteil in Schmelze reaktiv umgesetzt werden.
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die reaktive Umsetzung in einer Schmelze bei Temperaturen mindestens über dem Schmelzpunkt der Polymer(e) mit Amidbindungen und/oder Aminogruppen durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die reaktive Umsetzung in einer Schmelze bei mehr als 200°C durchgeführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem vor und/oder während und/oder nach der reaktiven Umsetzung eine Zumischung an reaktiven Massen realisiert wird.
16. Verwendung der nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 15 hergestellten PTFE/GF-Polymer-Compounds als Ausgangsstoff für die Herstellung von Verbundwerkstoffen, als Kompaktsubstanz, als Oberflächenmodifizierungskomponente, als Blendkomponente und/oder als Additiv.
17. Verwendung nach Anspruch 16 eines PTFE/GF-Polyamid-Compounds als Ausgangsstoff für die Herstellung von Verbundwerkstoffen, als Kompaktsubstanz, als Oberflächenmodifizierungskomponente, als Blendkomponente und/oder als Additiv.
18. Verwendung nach Anspruch 16 in Gleitlagern oder in Gleitfilmen oder in Gleitfolien oder in Gleitlacken oder in oleophoben und/oder hydrophoben oder damit ausgerüsteten Teil- oder Kompaktmaterialien oder in Formteilen oder in textilen (Flächen-)Gebilden oder in Mehrschicht-(folien-)materialien oder in Membranen oder als Lackadditiv oder als Lackschicht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen