



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 040 133 A1 2010.01.07**

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 040 133.1**

(22) Anmeldetag: **03.07.2008**

(43) Offenlegungstag: **07.01.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 11/00 (2006.01)**

C08L 27/12 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

(71) Anmelder:

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

(72) Erfinder:

**Lehmann, Dieter, 01640 Coswig, DE; Khan,
Mohammad Sohail, 01069 Dresden, DE; Heinrich,
Gert, 30163 Hannover, DE**

(74) Vertreter:

Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 10 2004 016873 A1

DE 39 10 101 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Polymerchemie und betrifft Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien, die beispielsweise im Fahrzeugbau in und an bewegten Teilen zum Einsatz kommen können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe von Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien mit verbesserten mechanischen und tribologischen Eigenschaften.

Gelöst wird die Aufgabe durch Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien, bestehend aus einer mittels reaktiver Umsetzung in Schmelze hergestellten Polychloroprenmatrix mit modifizierten Perfluorpolymer-Partikeln, die chemisch über kovalente Bindungen mit der Polychloroprenmatrix gekoppelt sind.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien, bei dem Polychloropren in Schmelze mit modifizierten Perfluorpolymeren mit reaktiven Gruppen und/oder unter (Schmelze-)Verarbeitungsbedingungen nachträglich mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ aktivierten Gruppen ein- oder mehrstufig in Schmelze reaktiv compoundiert wird, wobei Füllstoffe und/oder Verstärkungstoffe und/oder Additive zugegeben werden können.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Polymerchemie und betrifft Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien, die beispielsweise im Maschinen- und Fahrzeugbau in und an bewegten Teilen, wie in (Achsen-)Manschetten, als Dichtungen, als Scheibenwischerblätter zum Einsatz kommen können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

[0002] Es ist umfangreich bekannt, dass PTFE bereits in breitem Umfang in Elastomeren eingesetzt wird (WO 2004/111128, WO 88/04982, WO 87/03515, WO 87/01309, US 4 962 136, US 4596839).

[0003] Aus diesen Veröffentlichungen ist bekannt, dass das PTFE nur als physikalische Mischungskomponente im Elastomer eingesetzt wird und vorliegt.

[0004] Die radikalische Kopplung von PTFE mit olefinisch ungesättigten Polymeren zu chemisch gekoppelten Elastomer-PTFE-Materialien ist bereits bekannt. (DE 103 51 814 A1; DE 10 2004 016 873 A1)

[0005] Spezielle chemisch gekoppelte NBR-PTFE-Materialien sind ebenfalls bereits beschrieben worden (E. Haberstroh et al., ANTEC 2004, 16 bis 20 Mai 2004, Chicago; E. Haberstroh et al, KGK (2006) 447–453).

[0006] Eine Ausnahme unter den Elastomeren bildet das Polychloropren (=Chloroprene Rubber = CR). Aufgrund der elektronegativen Wirkung des Chlors im CR ist eine Pfropfung, Kopplung oder Vernetzung/Vulkanisation über Radikalreaktionen, wie sie bei den anderen Elastomerverbindungen angewandt wird, nicht möglich. Zu den CR-Materialien ist im Vergleich zu den anderen Elastomeren nur wenig veröffentlicht worden.

[0007] In einem Review ist eine ausführliche Darstellung des Erkenntnisstandes zu CR-Materialien offenbart (P. R. Johnson, Rubber Chemistry and Technology 49 (1976) 650 bis 695).

[0008] Eine neuere Veröffentlichung befasst sich mit der Analytik und mit der Anwendung von CR (Y. Miyata et al., Rubber Chemistry and Technology 62 (1988) 1–12). Es werden die Untersuchungen von Vernetzungsreaktionen von CR durch ZnO dargelegt, über NMR-Spektroskopie die unterschiedlichen Strukturen aufgeklärt und in Abhängigkeit von der Behandlung des CR diskutiert.

[0009] Eine Kopplung von CR mit PTFE ist aus dem Stand der Technik bisher noch nicht bekannt.

[0010] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe von Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien mit verbesserten mechanischen und tribologischen Eigenschaften und eines einfachen und stabil durchführbaren Verfahrens zu ihrer Herstellung.

[0011] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0012] Die erfindungsgemäßen Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien bestehen aus einer mittels reaktiver Umsetzung in Schmelze hergestellten Polychloroprenmatrix mit modifizierten Perfluorpolymer-Partikeln, die chemisch über kovalente Bindungen mit der Polychloroprenmatrix gekoppelt sind.

[0013] Vorteilhafterweise ist die chemische Kopplung während der reaktiven Umsetzung über reaktive und/oder in-situ aktivierte Gruppen der modifizierten Perfluorpolymer-Partikel erfolgt.

[0014] Ebenfalls vorteilhafterweise sind als modifizierte Perfluorpolymer-Partikel strahlenchemisch und/oder plasmachemisch modifizierte Perfluorpolymer-Partikel vorhanden.

[0015] Weiterhin sind vorteilhafterweise als modifizierte Perfluorpolymer-Partikel solche vorhanden, die aus einem Polymerisationsprozess stammen, bei dem funktionelle, für die Kopplung reaktive und/oder nachträglich für die Kopplung aktivierbare Gruppen entstehen und erhalten bleiben.

[0016] Und auch vorteilhafterweise ist die chemische Kopplung zwischen der Polychloroprenmatrix und den modifizierten Perfluorpolymer-Partikeln über Ether- und/oder Thioether- und/oder Ester- und/oder Aminogruppen erfolgt.

[0017] Vorteilhaft ist es auch, wenn die chemische Kopplung zwischen der Polychloroprenmatrix und den mo-

difizierten Perfluorpolymer-Partikeln über aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacerketten mit end- und/oder seitenständigen reaktiven und/oder nachträglich aktivierten Gruppen, die an den modifizierten Perfluorpolymer-Partikeln gekoppelt vorliegen, erfolgt ist.

[0018] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn die chemische Kopplung zwischen der Polychloroprenmatrix und den modifizierten Perfluorpolymer-Partikeln über während der reaktiven Umsetzung mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ zu aktivierten Salzen reagierten Gruppen erfolgt ist.

[0019] Und auch vorteilhaft ist es, wenn als modifizierte Perfluorpolymere modifiziertes Polytetrafluorethylen (PTFE) und/oder modifiziertes Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) vorhanden sind.

[0020] Von Vorteil ist es auch, wenn als modifizierte Perfluorpolymere modifiziertes PTFE in Form von PTFE-Nano- und/oder Mikropulver vorhanden ist.

[0021] Ebenfalls von Vorteil ist es, wenn 1 bis 90 Ma.-% an modifizierten Perfluorpolymer-Partikeln, bezogen auf die Polychloroprenmatrixmasse, vorhanden sind.

[0022] Und auch von Vorteil ist es, wenn 10 bis 50 Ma.-% an modifizierten Perfluorpolymer-Partikeln, bezogen auf die Polychloroprenmatrixmasse, vorhanden sind.

[0023] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien wird Polychloropren in Schmelze mit modifizierten Perfluorpolymeren mit reaktiven Gruppen und/oder unter (Schmelze-)Verarbeitungsbedingungen nachträglich mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ aktivierten Gruppen ein- oder mehrstufig in Schmelze reaktiv compoundiert, wobei Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe und/oder Additive zugegeben werden können.

[0024] Vorteilhafterweise wird die reaktive Compoundierung in einem Schmelzemischer unter Polychloropren-typischen Verarbeitungsbedingungen durchgeführt.

[0025] Ebenfalls vorteilhafterweise werden als modifizierte Perfluorpolymere modifiziertes Polytetrafluorethylen (PTFE) und/oder modifiziertes Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) eingesetzt.

[0026] Weiterhin vorteilhafterweise werden als modifiziertes Perfluorpolymere mit reaktiven Gruppen modifizierte Perfluorpolymere mit Carboxylat- und/oder Alkoholat- und/oder Phenolat- und/oder Thiolat- und/oder Amino-Gruppen eingesetzt.

[0027] Vorteilhaft ist es auch, wenn als modifiziertes Perfluorpolymere mit reaktiven Gruppen modifizierte Perfluorpolymere mit reaktiven Gruppen in Form von Salzen mit Lewis-Säuren eingesetzt werden, wobei noch vorteilhafterweise die reaktiven Gruppen in Form von Magnesium- und/oder Zink-Salzen eingesetzt werden.

[0028] Auch vorteilhaft ist es, wenn als modifizierte Perfluorpolymere strahlenmodifiziertes PTFE und/oder strahlenmodifiziertes FEP, die direkt oder nach einer weiteren chemischen Modifizierung mit funktionellen Gruppen, eingesetzt werden.

[0029] Von Vorteil ist es weiterhin, wenn als modifizierte Perfluorpolymere mit nachträglich aktivierten Gruppen modifizierte Perfluorpolymere mit Carbonsäure- und/oder Alkohol- und/oder Phenol- und/oder Thiol-Gruppen, die nach der Aktivierung als Carboxylat- und/oder Alkoholat- und/oder Phenolat- und/oder Thiolat-Gruppen vorliegen, eingesetzt werden.

[0030] Weiterhin von Vorteil ist es, wenn als modifizierten Perfluorpolymere mit nachträglich aktivierten Gruppen modifizierte Perfluorpolymere eingesetzt werden, die während der reaktiven Umsetzung mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ reagieren und zu aktivierten Salzen als aktivierte Gruppen umgewandelt worden sind, wobei noch vorteilhafterweise als nachträglich aktivierte Gruppen der modifizierten Perfluorpolymere modifizierte Perfluorpolymere mit Magnesium- und/oder Zink-Salz-Gruppen eingesetzt werden.

[0031] Ebenfalls von Vorteil ist es, wenn als Perfluorpolymer ein strahlenchemisch abgebautes PTFE-Nano- und/oder Mikropulver eingesetzt wird, wobei noch vorteilhafterweise unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch modifiziertes PTFE eingesetzt wird, wobei dies vorteilhaft als PTFE-Nano- und/oder Mikropulver ein mit mindestens 20 kGy, vorzugsweise mit 50 kGy oder noch vorzugsweise mit mindestens 100 kGy strahlenchemisch abgebautes und modifiziertes PTFE eingesetzt wird, und

Weiterhin von Vorteil ist es, wenn als Additiv ein oder mehrere (Lewis-)saure Katalysator(en) zugesetzt werden.

[0032] Erfindungsgemäß werden die Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien als Kompaktsubstanz und/oder als Zusatz/Bestandteil von Dichtungen und/oder in Formteilen verwendet.

[0033] Mit der erfindungsgemäßen Lösung wird es erstmals möglich, modifizierte Perfluorpolymer-Materialien an Polychloropren-Materialien chemisch über kovalente Bindungen zu koppeln und damit die mechanischen und tribologischen Eigenschaften der Polychloroprenmatrix deutlich zu verbessern.

[0034] Unter modifiziertem Perfluorpolymer-Material werden bekannte, durch hochenergetische Strahlen, wie z. B. durch Elektronenbestrahlung und/oder Gammabestrahlung und/oder durch eine Plasmabehandlung modifizierte, d. h. veränderte Perfluorpolymer-Materialien verstanden, die funktionelle Gruppen, wie z. B. Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäuregruppen und/oder perfluorolefinische Gruppen und/oder persistente Perfluor-(peroxy-)Radikale, besitzen.

[0035] Im Falle des Vorliegens von Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäuregruppen als funktionellen Gruppen werden diese Gruppen entweder nach einer vorherigen Aktivierung und/oder in einer in-situ Aktivierung mit Lewisäureverbindungen, wie z. B. zu Magnesium- und/oder Zink-Salzen, umgesetzt und in die Kopplungsreaktion eingesetzt.

[0036] Vorteilhaft ist es, wenn über diese funktionellen Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure-Gruppen und/oder auch über im modifizierten Fluorpolymer erzeugte und/oder vorhandene perfluorolefinische Gruppen in bekannten polymeranalogen Reaktionen über aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacerketten Carbonsäurehalogenid- und/oder Carbonsäure-Gruppen und/oder andere funktionelle Gruppen, wie z. B. aliphatische und/oder aromatische Hydroxy- und/oder Thiol- und/oder Epoxy-Gruppen, end- und/oder seitenständig an der Spacerkette gebunden, in das Perfluorpolymer-Material eingeführt werden und vor der reaktiven Umsetzung zu Magnesium- und/oder Zink-Salz-Gruppen modifiziert und/oder in einer in-situ Aktivierung mit Lewisäureverbindungen, d. h. während der reaktiven Umsetzung z. B. zu Magnesium- und/oder Zink-Salz-Gruppen modifiziert, in die Kopplungsreaktion eingesetzt werden.

[0037] Vorteilhaft ist auch, wenn über diese funktionellen Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure-Gruppen und/oder eventuell auch im modifizierten Fluorpolymer erzeugte und/oder vorhandene perfluorolefinische Gruppen in bekannten polymeranalogen(Additions-)Reaktionen über aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacerketten primäre und/oder sekundäre Aminogruppen end- und/oder seitenständig an der Spacerkette gebunden in das Perfluorpolymer-Material eingeführt und in die Kopplungsreaktion eingesetzt werden.

[0038] Vorteilhaft ist auch, wenn über die persistenten Perfluor-(peroxy-)Radikale in bekannten Monomer- und/oder Oligomer- und/oder Polymer-Pfropf- und/oder Kopplungsreaktionen funktionelle Gruppen, wie z. B. Carbonsäurehalogenid- und/oder Carbonsäure-Gruppen, und/oder andere funktionelle Gruppen, wie z. B. aliphatische und/oder aromatische Hydroxy- und/oder Thiol- und/oder Epoxy-Gruppen, in das Perfluorpolymer-Material eingeführt werden und vor der reaktiven Umsetzung zu Magnesium- und/oder Zink-Salz-Gruppen modifiziert und/oder in einer in-situ Aktivierung mit Lewisäureverbindungen, d. h. während der reaktiven Umsetzung zu Magnesium- und/oder Zink-Salz-Gruppen modifiziert, in die Kopplungsreaktion eingesetzt werden.

[0039] Vorteilhaft ist auch, wenn über die persistenten Perfluor-(peroxy-)Radikale in bekannten Monomer- und/oder Oligomer- und/oder Polymer-Pfropf- und/oder Kopplungsreaktionen funktionelle Gruppen, wie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, in das Perfluorpolymer-Material eingeführt und in die Kopplungsreaktion eingesetzt werden.

[0040] Die Kopplung des CR mit dem modifizierten Perfluorpolymer-Material, wie z. B. mit modifiziertem PTFE, wird über einen anderen als einem radikalischen Mechanismus durchgeführt, und führt dazu, dass modifizierte Perfluorpolymer-Materialien an Polychloropren-Materialien chemisch über kovalente Bindungen koppeln. Die Kopplung des CR mit dem modifizierten Perfluorpolymer-Material kann in einem separaten Schritt vor der Vulkanisation erfolgen und/oder vorteilhaft gleich während der Vulkanisation durchgeführt werden.

[0041] Vorteilhaft ist bei Einsatz von modifiziertem PTFE weiterhin, dass erfindungsgemäß eine gute Dispergierung (Zer- und Verteilung) des PTFE, das üblicherweise in Form von PTFE-(Nano-/Mikro-)Pulveragglomeraten oder PTFE-Mikropulver vorliegt, vor und/oder während der Kopplung erreicht wird.

[0042] Zur Kopplung und Kompatibilisierung sind solche modifizierten Perfluorpolymer-Materialien erforderlich, die

- (a) direkt modifiziert mit Lewis-Säureverbindungen, wie z. B. als Magnesium- und/oder Zink-Verbindung in die Kopplungsreaktion eingesetzt werden, und/oder die
- (b) erst in Gegenwart eines Coagens für die Kopplung in-situ aktiviert werden

und so die chemische Kopplung/reaktive Umsetzung bewirken. Als Coagenzien werden Lewis-Säureverbindungen und hier vorzugsweise Magnesium- und/oder Zink-Verbindungen eingesetzt. Als vorteilhaft haben sich Magnesium- und/oder Zink-Verbindungen, wie z. B. Magnesiumhydroxid und/oder Magnesiumoxid und/oder Zinkoxid erwiesen.

[0043] Im Fall, dass die so modifizierten Perfluorpolymer-Materialien als Kopplungsgruppen primäre und/oder sekundäre Aminogruppen besitzen, ist der Einsatz von Säurefängern vorteilhaft.

[0044] PTFE-(Nano-/Mikro-)Pulveragglomerate und/oder PTFE-Mikropulver mit aktiven/modifizierten Kopplungsgruppen und/oder mit inaktiven funktionellen Gruppen, die erst während der Verarbeitung/Vulkanisation durch ein Coagens aktiviert werden, werden unter Scherbedingungen zer- und verteilt, so dass die aktiven und/oder während der Verarbeitung aktivierten Kopplungsgruppen an der PTFE-Partikeloberfläche während der Schmelzeverarbeitung in Kontakt mit dem CR kommen und reagieren können. Vorteilhaft ist, dass mit zunehmender chemischer Kopplung/Kompatibilisierung in der Schmelze auch zunehmend die Scherkräfte des Mischaggregates über die CR-Matrixkomponente auf die PTFE-(Nano-/Mikro-)Pulver-Agglomerate und/oder PTFE-Mikropulver übertragen werden und so ein zunehmend effektiverer Dispergierprozess stattfindet.

[0045] Eine effektive Dispergierung der PTFE-Agglomerate wirkt sich ferner positiv auf die chemische Kopplungsreaktion aus, da die Kopplungsgruppen für die chemische Reaktion zugänglich sein müssen. Die Zer- und Verteilung und die chemische Kopplung stehen demzufolge in diesem Verarbeitungssystem in einer engen Wechselbeziehung.

[0046] Die Kopplungsreaktion läuft dabei nicht über einen radikalischen Kopplungsmechanismus ab. Die Kopplung erfolgt in einer Synchronreaktion unter Eliminierung des Chloratoms und Anlagerung der aktiven und/oder in-situ aktivierten funktionellen Gruppe an der PTFE-(Nano-/Mikro-)Pulverpartikeloberfläche an die seitenständige 3,4-Doppelbindung des CR (Bindungsumlagerung über einen cyclischen Übergangszustand, 6-Ring-Umlagerungsreaktion). Eine solche Kopplungsreaktion von PTFE zur CR-Modifizierung wurde bisher noch nicht beschrieben.

[0047] Ist die PTFE-(Nano-/Mikropulver-)Partikeloberfläche über aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacerketten mit end- und/oder seitenständigen Magnesium- und/oder Zink-Alkoholat- und/oder Magnesium- und/oder Zink-Phenolat-Gruppen modifiziert, erfolgt die chemische Kopplung zwischen dem CR und dem PTFE unter Ausbildung von Ether-Gruppen.

[0048] Analog verläuft die chemische Kopplung des CR mit PTFE-(Nano-/Mikro-)Pulver an der Partikeloberfläche, das über eine aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacergruppe mit end- und/oder seitenständigen Thiol-Gruppen modifiziert vorliegt und diese Thiol-Gruppen direkt als Magnesium- und/oder Zink-Salz modifiziert eingesetzt werden und/oder im Fall der CR-Vulkanisation mit Magnesium- und/oder Zinkoxid in-situ mit dem MgO und/oder ZnO reagieren und so aktiviert koppeln. Die chemische Kopplung der an der PTFE-Partikeloberfläche gekoppelten Magnesium- und/oder Zink-Thiolat-Gruppen mit dem CR erfolgt unter Ausbildung von Thioethergruppen.

[0049] Die chemische Kopplung des CR mit PTFE-(Nano-/Mikro-)Pulver, bei dem PTFE-Ketten endständige Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäuregruppen und/oder bei dem an der PTFE-Partikeloberfläche über aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacergruppen end- und/oder seitenständige Carbonsäurehalogenid- und/oder Carbonsäuregruppen vorliegen, die in Magnesium- und/oder Zink-Carboxylatsalze modifiziert wurden, erfolgt über die Ausbildung von Ester-Gruppen.

[0050] Die chemische Kopplung des CR mit PTFE-(Nano-/Mikro-)Pulver, bei dem PTFE-Ketten endständige Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäuregruppen und/oder bei dem an der PTFE-Partikeloberfläche über aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacergruppen end- und/oder seitenständige Carbonsäuregruppen vorliegen, kann auch über eine in-situ-Reaktion vor und/oder während der Vulkanisation in Gegenwart von Magnesiumhydroxid und/oder Magnesiumoxid und/oder Zinkoxid erfolgen, wobei die chemische Kopplung ebenfalls über die Ausbildung von Ester-Bindungen abläuft.

[0051] Eine chemische Kopplung des CR mit PTFE-(Nano-/Mikro-)Pulver wird ebenfalls erreicht, bei dem an der PTFE-Partikeloberfläche über aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacergruppen end- und/oder seitenständige Aminogruppen-Gruppen vorliegen. Vorteilhaft ist der Einsatz von (Lewis-)Säurefängerzusätzen. Die chemische Kopplung erfolgt in diesem Fall über die am CR koppelnde Aminogruppe nach einem ähnlichen Mechanismus, wie oben beschrieben.

[0052] Durch die chemische Kopplung/Kompatibilisierung werden CR-PTFE-Materialien erhalten, in denen das PTFE-(Nano-/Mikro-)Pulver(verarbeitungs-)stabil feindispersiert vorliegt und die im Vergleich zum reinen CR oder den physikalischen CR-PTFE-Mischungen verbesserte mechanische und tribologische Eigenschaften aufweisen.

[0053] Die Einarbeitung und chemische Kopplung von PTFE in CR führt zu verbesserten CR-Elastomereigenschaften, da das PTFE nicht nur eingelagert sondern mit der Matrix kompatibelisiert vorliegt. Gleichzeitig wirkt sich das dispersierte PTFE auf die mechanischen Eigenschaften als Verstärkungskomponente und auf die tribologischen Eigenschaften als internes Schmiermittel, das die Reibungskoeffizienten senkt und die Verschleißfestigkeit erhöht.

[0054] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

I. Modifizierung der PTFE-Pulver:

[0055] Die Carbonsäuregruppen in den, in Gegenwart von (Luft-)Sauerstoff mit 50, 100, 200, 300, 400 und 500 kGy elektronenstrahlmodifizierten L100X (PTFE-Nanopulver) und TF2025 sowie TF1750 (PTFE-Mikropulver), und in den kommerziellen, in Gegenwart von (Luft-)Sauerstoff mit 500 kGy elektronenbestrahlten PTFE Mikropulvern von DuPont Zonyl MP1100 und Zonyl MP1200 wurden vor der reaktiven Umsetzung mit CR mit Magnesium-Methylat $[Mg(OMe)_2]$ zum Magnesium-Carboxylat und/oder mit Zink(II)-Acetylacetonat $[ZnAcac_2]$ zum Zink-Carboxylat umgesetzt. Die PTFE-Mikropulver werden durch Waschen von restlichem/ungebundenem Magnesium-Methylat und/oder $ZnAcac_2$ gereinigt und getrocknet.

[0056] Analog werden in Gegenwart von (Luft-)Sauerstoff mit 500 kGy gammabestrahlten PTFE-Mikropulver TF2025 und TF1750 sowie das durch Plasmamodifizierung behandelte PTFE-Mikropulver TF9207 vor der reaktiven Umsetzung mit CR zum Magnesium- und/oder zum Zink-Salz umgesetzt und gereinigt.

II. Nachweis der chemischen Kopplung von Polychloropren (CR) mit PTFE

(Umsetzung des CR mit modifiziertem PTFE ohne Vulkanisation der CR-PTFE-Masse)

Vergleichsbeispiel 1: (Stand der Technik)

[0057] In einem Innenmischer (Laborknetter der Fa. Haake, elektrisch beheizte Kammer) werden bei einer Kammertemperatur von 75°C und einer Rotor-Drehzahl von 50 rpm 60 g Polychloropren (CR) plastifiziert. Nach Erreichen eines nahezu konstanten Drehmoments werden zur CR-Masse 20 phr PTFE-Mikropulver (Zonyl MP1100, DuPont) zugegeben. Der Versuch wird 5 min nach Zugabe des PTFE-Mikropulvers beendet. Die Masse wird entnommen.

[0058] 10 g dieser CR/PTFE-Masse werden in 100 ml Chloroform 3 Stunden bei 50°C gerührt/dispersiert. Die Lösung wird vom unlöslichen Anteil durch Zentrifugieren abgetrennt. Nach dem Dekantieren der Chloroform-Lösung mit dem löslichen CR-Anteil wird der Rückstand erneut mit 50 ml Chloroform aufgeschlämmt und 1 Stunde bei 50°C gerührt und erneut zentrifugiert. Die Reinigungsoperation mit Chloroform wird insgesamt 5 Mal durchgeführt. Der feste Rückstand wird mit Methanol gerührt, zentrifugiert und die überstehende Lösung vom Feststoff dekantiert. Anschließend wird der feste Rückstand in Methanol aufgeschlämmt, abfiltriert und getrocknet.

[0059] Vom Rückstand wird eine Probe zu einer Folie verpresst und mittels IR-Spektroskopie untersucht.

[0060] Das IR-Spektrum der Probe Vergleichsbeispiel 1 wies nur die Absorptionen des reinen PTFE auf. Auch im Differenzspektrum konnte kein CR nachweisen werden, was belegt, dass die Reinigungsoperation ausreichend ist für die weiteren Untersuchungen. Am PTFE lag kein CR chemisch gekoppelt vor.

Beispiel 1

[0061] Analog zum Vergleichsbeispiel 1 werden 60 g CR mit 20 phr modifiziertem PTFE-Mikropulver Zonyl MP1100 in Mg-Carboxylatform umgesetzt. Die Modifizierung des Zonyl MP1100 ist in der Weise erfolgt, dass 20 g PTFE-Mikropulver in 250 ml Methanol z. A. unter Zugabe von 10 ml konzentrierter Mg-Methylatlösung mittels Ultraturaxrührer 10 min dispergiert wurden. Das Mg-modifizierte PTFE wurde abfiltriert und gründlich mit Methanol gewaschen und getrocknet (s. Modifizierung der PTFE-Pulver).

[0062] Die Masse wird von den löslichen CR-Bestandteilen gereinigt und wie im Vergleichsbeispiel 1 IR-spektroskopisch untersucht.

[0063] Das IR-Spektrum der Probe wies neben den PTFE-Absorptionen auch Absorptionen des CR auf. Im Differenzspektrum konnte das am PTFE chemisch gekoppelte CR eindeutig nachweisen werden, was die chemische Kopplung des CR mit dem PTFE belegt.

Beispiel 2

[0064] Analog zum Beispiel 1 werden 60 g CR mit 20 phr modifiziertem PTFE-Nanopulver L100X (elektronenbestrahlt mit 500 kGy) in Zn-Carboxylatform umgesetzt. Die Modifizierung des PTFE-Nanopulvers L100X ist in der Weise erfolgt, dass 20 g PTFE-Nanopulver in Lösung mittels ZnAcac₂ mittels Ultraturaxrührer 10 min dispergiert wurden. Das Zn-modifizierte PTFE wurde abfiltriert und gründlich mit Methanol gewaschen und getrocknet (s. Modifizierung der PTFE-Pulver).

[0065] Die Masse wird von den löslichen CR-Bestandteilen gereinigt und IR-spektroskopisch untersucht.

[0066] Das IR-Spektrum der Probe wies neben den PTFE-Absorptionen auch Absorptionen des CR analog zum Beispiel 1 auf.

Beispiele 3–6

(zum Nachweis der chemischen Kopplung mit modifiziertem PTFE)

[0067] Analog zum Beispiel 1 wurden 60 g CR mit 20 phr modifiziertem PTFE-Mikropulver L100X (Solvay, nachträglich mit 500 kGy elektronenbestrahlt) das an der PTFE-Partikeloberfläche

- Mg-Alkoholat-Gruppen aufweist, die über einen Alkyl-Spacer gekoppelt vorliegen (hergestellt aus PTFE-COF und Ethanolamin, nach Reinigung des PTFE-CO-NH-Ethyl-OH zum Mg-Alkoholat umgesetzt)
- Zn-Phenolat-Gruppen aufweist, die über einen Phenylen-Spacer gekoppelt vorliegen (hergestellt aus PTFE-COF und p-Aminophenol, nach Reinigung des PTFE-CO-NH-Ph-OH zum Zn-Phenolat umgesetzt)
- Zn-Thiolat-Gruppen aufweist, die über einen Alkyl-Spacer gekoppelt vorliegen (hergestellt aus PTFE-COF und Cysteaminhydrochlorid, nach Reinigung des PTFE-CO-NH-Et-SH zum Zn-Thiolat umgesetzt)
- Amino-Gruppen aufweist, die über einen Alkyl-Spacer gekoppelt vorliegen (hergestellt aus PTFE-COF und Hexamethyldiamin, nach Reinigung des PTFE-CO-NH-Hexyl-NH₂ direkt mit dem CR in Gegenwart von CaCO₃ als Säurefänger umgesetzt)

[0068] Die Modifizierung der funktionellen Gruppen zu den entsprechenden Mg- oder Zn-Salzen erfolgte wie im Abschnitt „Modifizierung der PTFE-Pulver“ beschrieben.

[0069] Nach Reinigung der Masse von den löslichen CR-Bestandteilen konnte IR-spektroskopisch neben den PTFE-Absorptionen auch Absorptionen des CR in unterschiedlichen Intensitäten – aber eindeutig nachgewiesen werden.

[0070] Die direkte oder in-situ Aktivierung der PTFE-(Nano-/Mikro-)Pulver mit Carbonsäuregruppen mit Magnesiumsalzen und/oder Zinksalzen führt analog zur CR-PTFE-Kopplung. In diesem Fall reagieren während der Vulkanisation die Mg- und/oder Zn-Salze in einer Parallelreaktion neben dem Vulkanisationsprozess auch mit den Carbonsäuregruppen unter Bildung der entsprechenden Carboxylate als aktivierte Form zur Kopplung mit dem CR. Die Effektivität ist in diesem Fall stark abhängig von den Verarbeitungsparametern. Werden das Zonyl MP1100 (Säureform) und das Zonyl MP1100 in Zn-Carboxylatform vergleichend mit ZnO vulkanisiert, werden Materialien mit nahezu gleichem Eigenschaftsniveau erhalten.

III. Umsetzung des CR mit modifiziertem PTFE mit Vulkanisation der CR-PTFE-Masse für Materialuntersuchungen:

Vergleichsbeispiel 2 (Stand der Technik)

[0071] In einem Innenmischer (Laborknetter der Fa. Haake, elektrisch beheizte Kammer) werden bei einer Kammertemperatur von 75°C und einer Rotor-Drehzahl von 50 rpm 60 g Chloropren plastifiziert. Nach Erreichen des konstanten Drehmoments werden zur Chloropren-Masse 4 phr ZnO (Zinkoxid) zugegeben. Der Versuch wird 5 min nach Zugabe des ZnO beendet. Die Masse wird entnommen und zu einer Platte mit definierter Dicke von 2,0 mm verpresst. Aus der Platte werden Standard-Probekörper für die mechanischen und die tribologischen Untersuchungen ausgestanzt.

[0072] Als mechanische Kennwerte wurden für das reine vernetzte CR erhalten:

- Modul 300%: 1,9 Mpa
- Shore A: 50
- Zugfestigkeit: 11,5 Mpa
- Bruchdehnung: 1220%

Beispiel 7

Umsetzung des CR mit L100X (500 kGy elektronenbestrahlt, Einsatz als Zn-Carboxylat)

[0073] Analog zum Vergleichsbeispiel 2 werden x phr modifiziertes PTFE-Mikropulver L100X in Zn-Carboxylatform (Herstellung s. Beispiel 2) in 60 g CR dispergiert. Nach Zusatz von 4 phr ZnO wird die Masse vulkanisiert. Die Masse wird entnommen, zu Platten verpresst, und es werden Probekörper ausgestochen. Die mechanischen Kennwerte und die tribologischen Kennwerte (Klötzchen-Ring-Test) wurden vergleichend zum Vergleichsbeispiel 2 ermittelt.

Tabelle 1: Materialkennwerte zu den CR-L100X-Materialien – Beispiel 7

L100X-Gehalt x [phr]	Modul 300% [MPa]	Shore A	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	Senkung des Gleitreibungskoeffizienten [%]	Verschleißrate $k \cdot 10^{-3}$ mm ³ /Nm
x = 0 Vergleichsbeispiel 2	1,9	50	11,5	1220		116,4
x = 20	3,7	55	13,5	1050	um 38	21,6
x = 40	5,1	65	10,2	720	um 40	12,8
x = 50	5,2	67	9,5	610	um 44	9,6

Beispiel 8

Umsetzung des CR mit L100X (500 kGy elektronenbestrahlt in Säureform)

[0074] Analog zum Vergleichsbeispiel 2 werden y phr modifiziertes PTFE-Mikropulver L100X (elektronenbestrahlt mit 500 kGy) in Carbonsäureform in 60 g CR dispergiert.

[0075] Nach Zusatz von 4 phr ZnO wird die Masse vulkanisiert. Die Masse wird entnommen, zu Platten verpresst, und es werden Probekörper ausgestochen. Die mechanischen Kennwerte und die tribologischen Kennwerte (Klötzchen-Ring-Test) wurden vergleichend zum Vergleichsbeispiel 2 ermittelt.

Tabelle 2: Materialkennwerte zu den CR-L100X-Materialien – Beispiel 8

L100X-Gehalt y [phr]	Modul 300% [MPa]	Shore A	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	Senkung des Gleitreibungskoeffizienten [%]	Verschleißrate $k \cdot 10^{-3}$ mm ³ /Nm
y = 0 Vergleichsbeispiel 2	1,9	50	11,5	1220		116,4
20	3,5	56	13,3	1000	um 35	25,9
40	5,0	64	9,8	670	um 42	15,2
50	4,9	66	9,1	600	um 45	11,4

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

- WO 2004/111128 [0002]
- WO 88/04982 [0002]
- WO 87/03515 [0002]
- WO 87/01309 [0002]
- US 4962136 [0002]
- US 4596839 [0002]
- DE 10351814 A1 [0004]
- DE 102004016873 A1 [0004]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- E. Haberstroh et al., ANTEC 2004, 16 bis 20 Mai 2004, Chicago [0005]
- E. Haberstroh et al, KGK (2006) 447–453 [0005]
- P. R. Johnson, Rubber Chemistry and Technology 49 (1976) 650 bis 695 [0007]
- Y. Miyata et al., Rubber Chemistry and Technology 62 (1988) 1–12 [0008]

Patentansprüche

1. Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien, bestehend aus einer mittels reaktiver Umsetzung in Schmelze hergestellten Polychloroprenmatrix mit modifizierten Perfluorpolymer-Partikeln, die chemisch über kovalente Bindungen mit der Polychloroprenmatrix gekoppelt sind.
2. Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien nach Anspruch 1, bei denen die chemische Kopplung während der reaktiven Umsetzung über reaktive und/oder in-situ aktivierte Gruppen der modifizierten Perfluorpolymer-Partikel erfolgt ist.
3. Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien nach Anspruch 1, bei denen als modifizierte Perfluorpolymer-Partikel strahlenchemisch und/oder plasmachemisch modifizierte Perfluorpolymer-Partikel vorhanden sind.
4. Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien nach Anspruch 1, bei denen als modifizierte Perfluorpolymer-Partikel solche vorhanden sind, die aus einem Polymerisationsprozess stammen, bei dem funktionelle, für die Kopplung reaktive und/oder nachträglich für die Kopplung aktivierbare Gruppen entstehen und erhalten bleiben.
5. Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien nach Anspruch 1, bei denen die chemische Kopplung zwischen der Polychloroprenmatrix und den modifizierten Perfluorpolymer-Partikeln über Ether- und/oder Thioether- und/oder Ester- und/oder Aminogruppen erfolgt ist.
6. Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien nach Anspruch 1, bei denen die chemische Kopplung zwischen der Polychloroprenmatrix und den modifizierten Perfluorpolymer-Partikeln über aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacerketten mit end- und/oder seitenständigen reaktiven und/oder nachträglich aktivierten Gruppen, die an den modifizierten Perfluorpolymer-Partikeln gekoppelt vorliegen, erfolgt ist.
7. Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien nach Anspruch 1, bei denen die chemische Kopplung zwischen der Polychloroprenmatrix und den modifizierten Perfluorpolymer-Partikeln über während der reaktiven Umsetzung mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ zu aktivierten Salzen reagierten Gruppen erfolgt ist.
8. Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien nach Anspruch 1, bei denen als modifizierte Perfluorpolymere modifiziertes Polytetrafluorethylen (PTFE) und/oder modifiziertes Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) vorhanden sind.
9. Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien nach Anspruch 1, bei denen als modifizierte Perfluorpolymere modifiziertes PTFE in Form von PTFE-Nano- und/oder Mikropulver vorhanden ist.
10. Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien nach Anspruch 1, bei denen 1 bis 90 Ma.-% an modifizierten Perfluorpolymer-Partikeln, bezogen auf die Polychloroprenmatrixmasse, vorhanden sind.
11. Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien nach Anspruch 1, bei denen 10 bis 50 Ma.-% an modifizierten Perfluorpolymer-Partikeln, bezogen auf die Polychloroprenmatrixmasse, vorhanden sind.
12. Verfahren zur Herstellung von Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien, bei dem Polychloropren in Schmelze mit modifizierten Perfluorpolymeren mit reaktiven Gruppen und/oder unter (Schmelze-)Verarbeitungsbedingungen nachträglich mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ aktivierten Gruppen ein- oder mehrstufig in Schmelze reaktiv compoundiert wird, wobei Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe und/oder Additive zugegeben werden können.
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die reaktive Compoundierung in einem Schmelzemischer unter Polychloropren-typischen Verarbeitungsbedingungen durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als modifizierte Perfluorpolymere modifiziertes Polytetrafluorethylen (PTFE) und/oder modifiziertes Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) eingesetzt werden.
15. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als modifiziertes Perfluorpolymere mit reaktiven Gruppen modifizierte Perfluorpolymere mit Carboxylat- und/oder Alkoholat- und/oder Phenolat- und/oder Thiolat- und/oder

Amino-Gruppen eingesetzt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als modifiziertes Perfluorpolymere mit reaktiven Gruppen modifizierte Perfluorpolymere mit reaktiven Gruppen in Form von Salzen mit Lewis-Säuren eingesetzt werden.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem die reaktiven Gruppen in Form von Magnesium- und/oder Zink-Salzen eingesetzt werden.

18. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als modifizierte Perfluorpolymere strahlenmodifiziertes PTFE und/oder strahlenmodifiziertes FEP, die direkt oder nach einer weiteren chemischen Modifizierung mit funktionellen Gruppen, eingesetzt werden.

19. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als modifizierte Perfluorpolymere mit nachträglich aktivierten Gruppen modifizierte Perfluorpolymere mit Carbonsäure- und/oder Alkohol- und/oder Phenol- und/oder Thiol-Gruppen, die nach der Aktivierung als Carboxylat- und/oder Alkoholat- und/oder Phenolat- und/oder Thiolat-Gruppen vorliegen, eingesetzt werden.

20. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als modifizierten Perfluorpolymere mit nachträglich aktivierten Gruppen modifizierte Perfluorpolymere eingesetzt werden, die während der reaktiven Umsetzung mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ reagieren und zu aktivierten Salzen als aktivierte Gruppen umgewandelt worden sind.

21. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem als nachträglich aktivierte Gruppen der modifizierten Perfluorpolymere modifizierte Perfluorpolymere mit Magnesium- und/oder Zink-Salz-Gruppen eingesetzt werden.

22. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als Perfluorpolymer ein strahlenchemisch abgebautes PTFE-Nano- und/oder Mikropulver eingesetzt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 22, bei dem unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch modifiziertes PTFE eingesetzt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 22, bei dem als PTFE-Nano- und/oder Mikropulver ein mit mindestens 20 kGy, vorzugsweise mit 50 kGy strahlenchemisch abgebautes und modifiziertes PTFE eingesetzt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 24, bei dem als PTFE-Nano- oder Mikropulver ein mit mindestens 100 kGy strahlenchemisch abgebautes und modifiziertes PTFE eingesetzt wird.

26. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als Additiv ein oder mehrere (Lewis-)saure Katalysator(en) zugesetzt werden.

27. Verwendung von Polychloropren-Perfluorpolymer-Materialien gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 und hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 26 als Kompaktsubstanz und/oder als Zusatz/Bestandteil von Dichtungen und/oder in Formteilen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen