



(10) **DE 10 2010 001 890 A1 2011.08.18**

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2010 001 890.2**

(22) Anmeldetag: **12.02.2010**

(43) Offenlegungstag: **18.08.2011**

(51) Int Cl.: **C08J 3/28 (2006.01)**

C08F 8/00 (2006.01)

C08G 81/02 (2006.01)

C08L 27/22 (2006.01)

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

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

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

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

US 2005/01 92 389 A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Chemisch gekoppeltes PVC-Perfluorpolymer-Material, Verfahren zu seiner Herstellung und
Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft chemisch gekoppelte PVC-Perfluorpolymer-Materialien, wie sie beispielsweise für Anwendungsgebiete mit tribologischen Anforderungen im Maschinenbau (speziell für Geräte- und Gehäusebau) eingesetzt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein chemisch gekoppeltes PVC-Perfluorpolymer-Material anzugeben, welches verbesserte tribologische Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich Gleitreibung und Verschleiß, aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein chemisch gekoppeltes PVC-Perfluorpolymer-Material, bestehend aus modifizierten Perfluorpolymer-Pulverpartikeln, an deren Oberfläche PVC in Schmelze über eine reaktive Umsetzung chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt ist.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von chemisch gekoppelten PVC-Perfluorpolymer-Materialien, bei dem Perfluorpolymer-Pulver mit reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen und/oder funktionellen Gruppen in Form von Carboxylatgruppen und/oder von Carbonsäurefluorid- und/oder Carbonsäuregruppen, die vor oder während der reaktiven Umsetzung aktiviert werden, in Schmelze mindestens zusammen mit PVC reaktiv umgesetzt wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft chemisch gekoppelte PVC-Perfluorpolymer-Materialien, wie sie beispielsweise für Anwendungsgebiete mit tribologischen Anforderungen im Maschinenbau (speziell für Geräte- und Gehäusebau) und hier vorzugsweise in und an bewegten Teilen wie z. B. als Gleitschienen in Kaufhallen-Kühlruhen eingesetzt werden, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung.

[0002] Die reaktive Kopplung von Perfluorpolymeren mit Monomeren, Oligomeren und Polymeren ist bereits bekannt (DE 103 51 814 A1, DE 103 51 813 A1, DE 103 51 812 A1). Die Monomere, Oligomere und Polymere müssen danach funktionelle Gruppen zur Kopplung mit den Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäure-Gruppen am Perfluorpolymer und/oder olefinisch ungesättigte Gruppen für die Reaktion mit den persistenten Radikalen am Perfluorpolymer besitzen.

[0003] PVC (Polyvinylchlorid) besitzt als Homopolymer nach der Synthese/Herstellung keine funktionellen Gruppen und/oder olefinisch ungesättigte Gruppen im Ausgangspolymer. Bekannt ist, dass PVC in der thermoplastischen Verarbeitung durch thermische Belastung und Friktion geschädigt wird, was unerwünscht ist und möglichst vermieden werden soll. Aufgrund der hohen Anforderungen an PVC-Mischungen und der Vielzahl der in-situ stattfindenden Abbaumechanismen kommen zunehmend komplexe Stabilisatorsysteme zum Einsatz. „Die Funktion der Stabilisatorsysteme besteht darin, präventiv Chlorwasserstoff zu binden, Initialstellen des PVC-Abbaus auszuschalten und die Autooxidation zu verhindern. Weiterhin wirken Stabilisatoren curativ, in dem sie sich an gebildete Polyensequenzen addieren...“ [Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, Kapitel 2.1.2.1. Polyvinylchlorid (PVC), 6., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Herausgegeben von P. Eyerer, P. Elsner und T. Hirth, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 2005, ISBN3-540-21410-0]. Stabilisatoren wirken folglich hemmend auf die unerwünschten, in-situ ablaufenden Schädigungs- und Abbaumechanismen während der PVC-Verarbeitung und sollen diese möglichst vermeiden oder minimieren. PVC kann bekannterweise durch Amin- und Schwefelverbindungen chemisch über Substitutionsreaktionen modifiziert werden.

[0004] PTFE als ein Perfluorpolymer wird in breitem Umfang als Festschmierstoff-(Zusatz-)Komponente in Kunststoffen – so auch in PVC eingesetzt. Jedoch ist in diesen Compounds das PTFE ungebunden, nur physikalisch in das PVC eingemischt. Eine chemische Kopplung von PTFE mit PVC liegt nicht vor.

[0005] Insgesamt ist aus dem Stand der Technik eine chemische Kopplung von PVC mit Perfluorpolymer nicht bekannt.

[0006] Aufgrund des Fehlens von funktionellen Gruppen und/oder persistenten Radikalen beim PVC nach der Herstellung kann auch nach den Lösungen des Standes der Technik eine solche Kopplung nicht realisiert werden.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein chemisch gekoppeltes PVC-Perfluorpolymer-Material anzugeben, welches verbesserte tribologische Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich Gleitreibung und Verschleiß, aufweist, sowie ein Verfahren anzugeben, mit welchem die Materialien mit hoher Stabilität und kostengünstig hergestellt werden können.

[0008] Das erfindungsgemäße chemisch gekoppelte PVC-Perfluorpolymer-Material besteht aus modifizierten Perfluorpolymer-Pulverpartikeln, an deren Oberfläche PVC in Schmelze über eine reaktive Umsetzung chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt ist.

[0009] Vorteilhafterweise sind als modifizierte Perfluorpolymer-Pulverpartikel modifiziertes Polytetrafluorethylen (PTFE) und/oder modifiziertes Poly(tetrafluorethylen-cohexafluorpropylen) (FEP) und/oder PFA (Perfluoralcoxy-Polymer) vorhanden.

[0010] Ebenfalls vorteilhafterweise ist die Modifizierung der Perfluorpolymere während ihres Herstellungsverfahrens im Polymerisationsprozess und/oder auf strahlenchemischen und/oder plasmachemischen Wege erfolgt.

[0011] Weiterhin vorteilhafterweise ist die chemische Kopplung während der reaktiven Umsetzung über reaktive und/oder in-situ aktivierte Gruppen am PVC und über Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale und/oder reaktive und/oder in-situ aktivierte Gruppen am Perfluorpolymer-Partikel erfolgt.

[0012] Und auch vorteilhafterweise ist die chemische Kopplung zwischen dem PVC und den Perfluorpolymer-Partikeln über C-C-Bindungen und/oder Ether- und/oder Thioether- und/oder Ester- und/oder Aminogruppen erfolgt.

[0013] Vorteilhaft ist es auch, wenn die chemische Kopplung zwischen dem PVC und den 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 Perfluorpolymer-Partikeln gekoppelt vorliegen, erfolgt ist.

[0014] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn die chemische Kopplung zwischen dem PVC und den Perfluorpolymer-Partikeln über, während der reaktiven Umsetzung mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ zu aktivierten Salzen reagierten Gruppen erfolgt ist.

[0015] Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn die Perfluorpolymere als Nano- und/oder Mikropulver vorhanden sind.

[0016] Und auch vorteilhaft ist es, wenn der Anteil der Perfluorpolymer-Partikel am Gesamtmaterial 1 bis 50 Ma.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Ma.-%, beträgt.

[0017] Von Vorteil ist es weiterhin, wenn PVC mit bekannten Additiven und Zuschlagstoffen in Form von Stabilisatoren und gegebenenfalls Costabilisatoren und/oder Säurefängern und/oder Gleitmitteln und/oder Füllstoffen und/oder Verstärkungsstoffen und/oder Weichmachern und/oder mit weiteren Polymeren eingesetzt ist, wobei die Polymere als Blendkomponenten und/oder als Modifikatoren fungieren.

[0018] Und auch von Vorteil ist es, wenn als PVC PVC-Copolymere eingesetzt werden

[0019] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von chemisch gekoppelten PVC-Perfluorpolymer-Materialien wird Perfluorpolymer-Pulver mit reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen und/oder funktionellen Gruppen in Form von Carboxylatgruppen und/oder von Carbonsäurefluorid- und/oder Carbonsäuregruppen, die vor oder während der reaktiven Umsetzung aktiviert werden, in Schmelze mindestens zusammen mit PVC reaktiv umgesetzt.

[0020] Vorteilhafterweise wird Perfluorpolymer-Pulver mit reaktiven Gruppen und/oder unter (Schmelze-)Verarbeitungsbedingungen nachträglich mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ aktivierten Gruppen in Schmelze zusammen mit PVC reaktiv umgesetzt.

[0021] Ebenfalls vorteilhafterweise werden Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe und/oder Additive vor und/oder während der Schmelzeverarbeitung zugegeben werden, wobei als Additiv vorteilhafterweise eine oder mehrere Lewis-Säure-Verbindung(en) eingesetzt werden.

[0022] Weiterhin vorteilhafterweise wird die Schmelzeverarbeitung in einem Schmelzemischer unter PVC-typischen Verarbeitungsbedingungen durchgeführt.

[0023] Und auch vorteilhafterweise werden Perfluorpolymer-Pulver mit reaktiven Gruppen in Form von Carboxylat- und/oder Alkoholat- und/oder Phenolat- und/oder Thiolat- als Salze mit Lewis-Säure-Verbindungen, vorzugsweise in Form von Magnesium- und/oder Zink-Salzen, und/oder Amino-Gruppen, und/oder mit funktionellen Gruppen in Form von Carbonsäure- und/oder Alkohol- und/oder Phenol- und/oder Thiol-Gruppen, die nach der in-situ-Aktivierung als Carboxylat- und/oder Alkoholat- und/oder Phenolat- und/oder Thiolat-Gruppen vorliegen, eingesetzt.

[0024] Vorteilhaft ist es auch, wenn als Perfluorpolymer-Pulver mit reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen solches Perfluorpolymer-Pulver eingesetzt wird, welches durch eine strahlenchemische oder plasmachemische Behandlung, vorteilhafterweise unter Sauerstoffeinfluss, die direkt oder nach einer weiteren chemischen Modifizierung mit funktionellen Gruppen realisiert ist, hergestellt worden ist, wobei noch vorteilhafterweise als Perfluorpolymer-Pulver mit reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen solches Perfluorpolymer-Pulver eingesetzt wird, welches durch eine strahlenchemische Behandlung mit mindestens 20 kGy, vorteilhafterweise größer 50 kGy Bestrahlungsdosis bestrahlt worden ist.

[0025] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn Perfluorpolymer-Pulver mit funktionellen Gruppen eingesetzt werden, die während der reaktiven Umsetzung mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ reagieren und zu aktivierten Sal-

zen, vorzugsweise als Magnesium- und/oder Zink-Salze als nachträglich aktivierte Gruppen umgewandelt worden sind.

[0026] Die erfindungsgemäß hergestellten erfindungsgemäßen chemisch gekoppelten PVC-Perfluorpolymer-Materialien werden erfindungsgemäß als Kompaksubstanz und/oder als Zusatz/Bestandteil von Formteilen verwendet.

[0027] PVC (Polyvinylchlorid) besitzt nach seiner Herstellung keine funktionellen Gruppen oder Radikale, die zu einer Kopplung befähigt sind.

[0028] Vom Erfinder wurde jedoch überraschenderweise gefunden, dass die während der PVC-Verarbeitung, wie im Stand der Technik aufgeführt, in-situ entstehenden Doppelbindungen reaktionsfähig sind und dann auch mit den reaktiven und/oder aktivierten funktionellen Gruppen und/oder den persistenten Radikalen von Perfluorpolymeren, insbesondere PTFE, reagieren, und so die chemische Kopplung zwischen PVC und Perfluorpolymer ermöglichen.

[0029] Dabei kann die Kopplung durch verschiedene Mechanismen realisiert werden.

[0030] Erfindungsgemäß wird die Kopplung von PVC mit Perfluorpolymeren realisiert, indem
 (I) über eine in-situ Aktivierung des PVC in einer Eliminierungsreaktion reaktionsfähige Doppelbindungen gebildet werden, die je nach chemischer Struktur und elektronischen Verhältnissen der Doppelbindung
 (Ia) zur radikalischen Kopplung mit den persistenten Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen des Perfluorpolymers und/oder
 (Ib) durch Reaktion über eine 6-Ring-Umlagerungsreaktion/-mechanismus zur Kopplung mit Carboxylat-Gruppen und/oder mit den in-situ, aus Carbonsäurefluorid- und/oder Carbonsäuregruppen gebildeten, aktivierten Carboxylatgruppen, am Perfluorpolymer unter Ausbildung von Esterbindungen führen,
 und/oder
 (II) auch über einen Substitutionsmechanismus an aktivierten Chlor-Atomen des PVC aktivierte funktionelle Gruppen des Perfluorpolymers (vorzugsweise durch Carboxylate nach Aktivierung der Carbonsäurefluorid- und/oder Carbonsäuregruppen des Perfluorpolymers) unter Ausbildung von Estergruppen gekoppelt werden.

[0031] Der Reaktionsmechanismus nach (II) ist an sich Stand der Technik (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 13. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974, Kapitel 2.5.3, Seiten 221 und 227/228), jedoch ist dieser bekannte Mechanismus bisher noch nicht dazu eingesetzt worden, eine Kopplung zu funktionellen Gruppen von Perfluorpolymeren zu realisieren.

[0032] Die Kopplung erfolgt während der reaktiven Compoundierung der vorgemischten Materialien.

[0033] Üblicherweise wird ein PVC-Dryblend (kommerzielle stabilisierte Mischung) mit PTFE-Mikropulver, das aus seiner Herstellung und/oder durch Bestrahlungsmodifizierung und/oder Plasmamodifizierung schon funktionelle Gruppen und/oder persistenten Radikale besitzt, gemischt und reaktiv unter üblichen PVC-Verarbeitungsbedingungen compoundiert. In diesem Falle erfolgt die Kopplung während der Compoundierung.

[0034] Im eingesetzten modifizierten Perfluorpolymer-Mikropulver sind persistente Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale vorhanden, die entweder durch eine strahlenchemische und/oder plasmachemische Modifizierung entstanden sind und/oder aus dem Polymerisationsprozess während der Perfluorpolymer-Herstellung stammen. Bei diesem Polymerisationsprozess entstehen Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale und/oder funktionelle, für die Kopplung reaktive und/oder nachträglich für die Kopplung aktivierbare Gruppen, die auch nach der Perfluorpolymer-Herstellung erhalten bleiben.

[0035] Weiterhin weist das eingesetzte Perfluorpolymer-Mikropulver funktionelle Gruppen in Form von -COOH- und -COF-Gruppen und/oder je nach Herstellungsbedingungen Carboxylat-Gruppen auf, die aus Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäuregruppen entstehen, die entweder vor der Compoundierung und/oder während der Compoundierung in einer in-situ-Aktivierung durch Lewis-Säure-Verbindungen aktiviert werden.

[0036] Sowohl persistente Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale als auch funktionelle Gruppen sind am eingesetzten Perfluorpolymer-Mikropulver entweder jeder allein oder auch gemeinsam vorhanden sein.

[0037] Zur Kopplung und folglich zur Kompatibilisierung mit dem PVC sind diese speziellen Perfluorpolymer-Mikropulver erforderlich, die

(a) direkt modifiziert mit Lewis-Säure-Verbindungen wie z. B. als Magnesium- und/oder Zink-Verbindung für 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 bewirken. Als Coagenzien werden Lewis-Säure-Verbindungen und hier vorzugsweise Magnesium- und/oder Zink-Verbindungen eingesetzt. Als vorteilhaft haben sich Magnesium- und/oder Zinksalze und/oder Magnesiumhydroxid und/oder Magnesiumoxid und/oder Zinkoxid erwiesen.

[0038] Bekannt ist, dass PTFE mit persistenten Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen mit ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat) reaktiv modifiziert werden kann und dass ABS als amorphes polares Copolymer eine gute Verträglichkeit zu PVC aufweist. Als zusätzliche Möglichkeit der Kompatibilisierung kann folglich ABS-modifiziertes PTFE in die Compoundierung eingesetzt werden und/oder in die Mischung aus PVC-Dryblend und PTFE-Mikropulver wird ABS vorzugsweise in Pulverform zugesetzt, das in-situ während der Compoundierung mit dem PTFE-Mikropulver reagiert und dadurch das PTFE im PVC-Compound kompatibilisiert. Zusätzlich können neben der ABS-PTFE-Kopplung auch aktivierte Carboxylat-Gruppen am Perfluorpolymer mit dem PVC reagieren, so dass am PTFE-Partikel ABS- und PVC-Ketten gebunden vorliegen können.

[0039] Vorteilhaft ist eine ausreichende Dispergierung (Zer- und Verteilung) der Perfluorpolymere in Form von Perfluorpolymer-(Nano-/Mikro-)Pulver und/oder Perfluorpolymer-(Nano-/Mikro-)Pulveragglomerate während der reaktiven Compoundierung. Die Perfluorpolymer-Pulver liegen meist in Form von Perfluorpolymer-(Nano-/Mikro-)Pulveragglomeraten vor.

[0040] Im Rahmen dieser Erfindung werden die beiden Produkte [Perfluorpolymer-(Nano-/Mikro-)Pulver und Perfluorpolymer-(Nano-/Mikro-)Pulveragglomerate] als Perfluorpolymer-Pulver oder Perfluorpolymer-Mikropulver bezeichnet.

[0041] Weiterhin wird als Perfluorpolymer vorzugsweise PTFE (Polytetrafluorethylen) eingesetzt.

[0042] Das Perfluorpolymer-Mikropulver mit reaktiven/speziell modifizierten funktionellen Gruppen und/oder mit inaktiven funktionellen Gruppen, die erst während der Verarbeitung/Compoundierung durch ein Coagens aktiviert werden, und/oder Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen wird unter Scherbedingungen zer- und verteilt, so dass die reaktiven und/oder während der Verarbeitung aktivierten Kopplungsgruppen und/oder die Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale an der Perfluorpolymer-Partikeloberfläche während der Schmelzverarbeitung in Kontakt mit dem PVC kommen und reagieren können. Die reaktiven/speziell modifizierten funktionellen Gruppen und/oder die inaktiven funktionellen, in-situ aktivierten Gruppen und/oder die Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale sind größtenteils durch Perfluorpolymerketten sterisch abgeschirmt und folglich gehindert, so dass diese funktionellen Gruppen und/oder Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale für Reaktionen nicht ohne Weiteres zugänglich sind. Erst die durch Scherung beseitigte sterische Hinderung durch „Beiseiteschieben“ der Perfluorpolymerketten bildet die Grundlage, dass im direkten Kontakt mit dem PVC dann die Kopplungsreaktion ablaufen kann.

[0043] Vorteilhaft ist, dass mit zunehmender chemischer Kopplung in der Schmelze auch zunehmend die Scherkräfte des Mischaggregates über die PVC-Komponente auf die Perfluorpolymer-Mikropulver übertragen werden und so ein zunehmend effektiverer Dispergierprozess stattfindet. Die zunehmende Dispergierung der Perfluorpolymer-Mikropulver wirkt sich ferner positiv auf die chemische Kopplungsreaktion aus, da die reaktiven und/oder in-situ aktivierten Gruppen und/oder die Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale für die chemische Reaktion besser zugänglich werden. Die Zer- und Verteilung und die chemische Kopplung stehen demzufolge in diesem Verarbeitungssystem in einer engen Wechselbeziehung.

[0044] Die Kopplungsreaktion kann dabei über die beschriebenen verschiedenen Kopplungsmechanismen mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten ablaufen. Ist die Perfluorpolymer-Mikropulver-Partikeloberfläche zusätzlich über aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacerketten mit end- und/oder seitenständigen Magnesium- und/oder Zink-Alkoholat-Gruppen modifiziert, erfolgt eine chemische Kopplung zwischen dem PVC und dem Perfluorpolymer-Mikropulver auch unter Ausbildung von Ether-Gruppen.

[0045] Analog verläuft die chemische Kopplung des PVC mit Perfluorpolymer-Mikropulver, das über eine aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacergruppe mit end- und/oder seitenständigen Thiol-Gruppen modifiziert vorliegt.

[0046] Die Thiol-Gruppe kann direkt als Thiolgruppe und/oder als Magnesium- und/oder Zink-Salz modifiziert eingesetzt und/oder mit Magnesium- und/oder Zinkoxid in-situ reagieren und so aktiviert koppeln. Die chemische Kopplung der an der Perfluorpolymer-Partikeloberfläche gekoppelten Magnesium- und/oder Zink-Thiolat-Gruppen mit dem PVC erfolgt unter Ausbildung von Thioethergruppen.

[0047] Die chemische Kopplung des PVC mit Perfluorpolymer-Mikropulver, bei dem Perfluorpolymer-Ketten endständige Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäuregruppen und/oder bei dem an der Perfluorpolymer-Partikeloberfläche über aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacergruppen end- und/oder seitenständige Carbonsäureanhydrid- und/oder Carbonsäurehalogenid- und/oder Carbonsäuregruppen-Gruppen, die in Magnesium- und/oder Zink-Carboxylatsalze modifiziert wurden, vorliegen, erfolgt über die Kopplung unter Ausbildung von Ester-Gruppen.

[0048] Die chemische Kopplung des PVC mit Perfluorpolymer-Mikropulver, bei dem Perfluorpolymer-Ketten endständige Carbonylfluorid- und/oder Carbonsäuregruppen und/oder bei dem an der Perfluorpolymer-Partikeloberfläche über aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacergruppen end- und/oder seitenständige Carbonsäureanhydrid- und/oder Carbonsäurehalogenid- und/oder Carbonsäuregruppen-Gruppen vorliegen, kann auch über eine in-situ-Reaktion während der Compoundierung in Gegenwart von Magnesium- und/oder Zinksalzen und/oder Magnesiumoxid und/oder Zinkoxid erfolgen, wobei die chemische Kopplung ebenfalls über die Ausbildung von Ester-Bindungen abläuft.

[0049] Eine chemische Kopplung des PVC mit Perfluorpolymer-Mikropulver wird ebenfalls erreicht, wenn an der Perfluorpolymer-Partikeloberfläche über aliphatische und/oder aromatische und/oder alkylaromatische Spacergruppen end- und/oder seitenständige, primäre und/oder sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen vorliegen. Vorteilhaft ist der Einsatz von Säurefängerzusätzen. Die chemische Kopplung erfolgt in diesem Fall über die am PVC gekoppelte Aminogruppe und/oder Ammoniumgruppe, die durch Reaktion von tertiären Aminogruppen mit PVC entstehen können.

[0050] Durch die reaktive Umsetzung und dadurch realisierte chemische Kopplung von PVC und Perfluorpolymeren werden PVC-Perfluorpolymer-Materialien erhalten, in denen das Perfluorpolymer-Mikropulver (verarbeitungs-)stabil feindispersiert vorliegt und die im Vergleich zum reinen PVC oder den physikalischen PVC-Perfluorpolymer-Mischungen deutlich verbesserte tribologische Eigenschaften aufweisen.

[0051] Die Einarbeitung in und die chemische Kopplung von Perfluorpolymer mit PVC führt zu verbesserten tribologischen Eigenschaften, da die Perfluorpolymere nicht aus dem PVC einfach entfernt werden können, beispielsweise durch Abrieb, und so als internes Schmiermittel die Reibungskoeffizienten senkt und die Verschleißfestigkeit erhöht.

[0052] Das PVC kann mit bekannten Additiven und Zuschlagstoffen in Form von Stabilisatoren und gegebenenfalls Costabilisatoren und/oder Säurefängern und/oder Gleitmitteln und/oder Füllstoffen und/oder Verstärkungsstoffen und/oder Weichmachern und/oder mit weiteren Polymeren, wobei die Polymeren als Blendkomponente sowie als Modifikatoren fungieren, eingesetzt werden.

[0053] Ferner können als PVC PVC-Copolymere eingesetzt werden.

[0054] In den Beispielen ist angegeben, wie der Nachweis der chemischen Kopplung von PVC mit Perfluorpolymeren erbracht werden kann.

[0055] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Vergleichsbeispiel 1:

Umsetzung des PVC-Dryblend ohne Perfluorpolymere

[0056] In einem Innenmischer (Laborknetter der Fa. Haake, elektrisch beheizte Kammer) wird bei einer Kammer-temperatur von 180°C und einer Rotor-Drehzahl von 30 rpm die PVC-Dryblend-Mischung plastifiziert. Nach Erreichen eines nahezu konstanten Drehmoments wird der Versuch nach 5 min beendet. Die Masse wird entnommen. 5 g dieser PVC-Masse werden in 100 ml Cyclohexanon heiß gelöst und filtriert – dies wird mehrmals wiederholt. Der unlösliche Rückstand, der im IR-Spektrum als Ca_2CO_3 identifiziert werden konnte, wird dann mit verdünnter Salzsäure behandelt – es bleibt kein Rest übrig, was belegt, dass die Probe quantitativ aufgelöst werden kann.

[0057] Die erste abfiltrierte Cyclohexanonlösung wird in Methanol gefällt, abgesaugt und mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das so gereinigte Festprodukt wird mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum der Probe Vergleichsbeispiel 1 wies als Vergleichsspektrum die Absorptionen des reinen PVC auf.

Vergleichsbeispiel 2:

Umsetzung des PVC-Dryblend mit unmodifiziertem PTFE TF9205

[0058] In einem Innenmischer (Laborknetter der Fa. Haake, elektrisch beheizte Kammer) wird bei einer Kammertemperatur von 180°C und einer Rotor-Drehzahl von 30 rpm die Mischung aus PVC-Dryblend und PTFE TF9205 (im Mischungsverhältnis 4:1) plastifiziert. Nach Erreichen eines nahezu konstanten Drehmoments wird der Versuch nach 5 min beendet. Die Masse wird entnommen.

[0059] 10 g dieser PVC-Masse werden in 100 ml Cyclohexanon heiß gelöst und filtriert – dies wird mehrmals wiederholt. Der unlösliche Rückstand wird dann mit verdünnter Salzsäure behandelt – und noch 3× mit Cyclohexanon behandelt. Das Festprodukt wird mit Methanol gewaschen, abgesaugt, erneut mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das so gereinigte Festprodukt wird mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum der Probe Vergleichsbeispiel 2 wies nur die Absorptionen des reinen PTFE TF9205 auf.

Beispiel 1:

Umsetzung des PVC-Dryblend mit modifiziertem PTFE Zonyl MP1100

[0060] 50 g PTFE-Mikropulver Zonyl MP1100 werden in 200 ml Methanol mittels Ultraturrax dispergiert und mit 5 g Zink-Acetylacetonat 1 Stunde bei 50°C gerührt, nach dem Abkühlen abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das so modifizierte/aktivierte PTFE (PTFE*) wird im Verhältnis 4 Teile PVC-Dryblend und 1 Teil PTFE* gemischt. Diese Mischung wird wie im Vergleichsbeispiel 2 (Innenmischer/Laborknetter der Fa. Haake, elektrisch beheizte Kammer) bei einer Kammertemperatur von 180°C und einer Rotor-Drehzahl von 30 rpm plastifiziert. Nach Erreichen eines nahezu konstanten Drehmoments wird der Versuch nach 5 min beendet. Die Masse wird entnommen.

[0061] 10 g dieser PVC-Masse werden in 100 ml Cyclohexanon heiß gelöst und filtriert – dies wird mehrmals wiederholt. Der unlösliche Rückstand wird dann mit verdünnter Salzsäure behandelt – und noch 3× mit Cyclohexanon behandelt. Das Festprodukt wird mit Methanol gewaschen, abgesaugt, erneut mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das so gereinigte Festprodukt wird mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum der Probe Beispiel 1 wies neben den Absorptionen des PTFE auch relativ starke IR-Absorptionen des PVC auf, was indirekt die Kopplung von PVC am PTFE belegt.

Beispiel 2:

Umsetzung des PVC-Dryblend mit PTFE Zonyl MP1100 unter Zusatz von Zink-Acetylacetonat

[0062] Das PTFE-Mikropulver Zonyl MP1100 wird im Verhältnis 4 Teile PVC-Dryblend und 1 Teil PTFE unter Zusatz von 0,2 Masse-% Zink-Acetylacetonat gemischt. Diese Mischung wird wie im Vergleichsbeispiel 2 (Innenmischer/Laborknetter der Fa. Haake, elektrisch beheizte Kammer) bei einer Kammertemperatur von 180°C und einer Rotor-Drehzahl von 30 rpm plastifiziert. Nach Erreichen eines nahezu konstanten Drehmoments wird der Versuch nach 5 min beendet. Die Masse wird entnommen.

[0063] 10 g dieser PVC-Masse werden wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. Das so gereinigte Festprodukt wird mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum der Probe Beispiel 2 wies wie auch im Beispiel 1 neben den Absorptionen des PTFE IR-Absorptionen des PVC auf, was indirekt die Kopplung von PVC am PTFE belegt.

Beispiel 3:

Umsetzung des PVC-Dryblend mit PTFE Zonyl MP1100
unter Zusatz von Zink-Acetylacetonat und ABS-Pulver.

[0064] Das PTFE-Mikropulver Zonyl MP1100 wird im Verhältnis 3,5 Teile PVC-Dryblend, 1 Teil PTFE und 0,5 Teile ABS-Pulver unter Zusatz von 0,2 Masse-% Zink-Acetylacetonat gemischt. Diese Mischung wird wie

im Vergleichsbeispiel 2 (Innenmischer/Laborknetzer der Fa. Haake, elektrisch beheizte Kammer) bei einer Kammertemperatur von 180°C und einer Rotor-Drehzahl von 30 rpm plastifiziert. Nach Erreichen eines nahezu konstanten Drehmoments wird der Versuch nach 5 min beendet. Die Masse wird entnommen.

[0065] 10 g dieser PVC-Masse werden wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. Das so gereinigte Festprodukt wird mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum der Probe Beispiel 3 wies neben den IR-Absorptionsbanden des PTFE IR-Absorptionen des ABS und IR-Absorptionen des PVC auf, was indirekt die Kopplung und Kompatibilisierung belegt.

Beispiel 4:

Umsetzung des PVC-Dryblend mit modifiziertem FEP unter Zusatz von Zink-Acetylacetonat

[0066] FEP wird in Gegenwart von Luftsauerstoff mit 500 kGy elektronenbestrahlt und so eingesetzt.

[0067] Strahlenmodifiziertes FEP wird im Verhältnis 3,5 Teile PVC-Dryblend und 1,5 Teil FEP unter Zusatz von 0,2 Masse-% Zink-Acetylacetonat gemischt. Diese Mischung wird wie im Vergleichsbeispiel 2 (Innenmischer/Laborknetzer der Fa. Haake, elektrisch beheizte Kammer) bei einer Kammertemperatur von 180°C und einer Rotor-Drehzahl von 30 rpm plastifiziert. Nach Erreichen eines nahezu konstanten Drehmoments wird der Versuch nach 5 min beendet. Die Masse wird entnommen.

[0068] 10 g dieser PVC-Masse werden wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. Das so gereinigte Festprodukt wird mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum der Probe Beispiel 4 wies neben den Absorptionen des FEP IR-Absorptionen des PVC auf, was indirekt die Kopplung von PVC am FEP belegt.

Beispiel 5:

Umsetzung des PVC-Dryblend mit modifiziertem PFA unter Zusatz von Zink-Acetylacetonat

[0069] PFA wird in Gegenwart von Luftsauerstoff mit 1000 kGy elektronenbestrahlt und so eingesetzt.

[0070] Strahlenmodifiziertes PFA wird im Verhältnis 4 Teile PVC-Dryblend und 1 Teil PFA unter Zusatz von 0,2 Masse-% Zink-Acetylacetonat gemischt. Diese Mischung wird wie im Vergleichsbeispiel 2 (Innenmischer/Laborknetzer der Fa. Haake, elektrisch beheizte Kammer) bei einer Kammertemperatur von 180°C und einer Rotor-Drehzahl von 30 rpm plastifiziert. Nach Erreichen eines nahezu konstanten Drehmoments wird der Versuch nach 5 min beendet. Die Masse wird entnommen.

[0071] 10 g dieser PVC-Masse werden wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. Das so gereinigte Festprodukt wird mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das IR-Spektrum der Probe Beispiel 5 wies neben den Absorptionen des PFA IR-Absorptionen des PVC auf, was indirekt die Kopplung von PVC am PFA belegt.

[0072] Die PVC-Mischungen aus den Vergleichsbeispielen und Beispielen 1 bis 5 (s. auch Tabelle 1) wurden auf einem Collin ZK 35 mit Vakuumentgasung, Profildüse 10 × 4 mm² und mit nachgeschalteter Kalibrierung zu Prüfprofilen unter PVC-Verarbeitungsbedingungen verarbeitet. Diese Profilstäbe können für die Ermittlung von mechanischen und tribologischen Parametern eingesetzt werden.

[0073] Die tribologischen Untersuchungen wurden am Klötzchen/Ring-Prüfsystem (Gegenkörper: Stahl 100 Cr6) durchgeführt.

[0074] Die Untersuchung der tribologischen Eigenschaften im Klötzchen/Ring-Test ergab folgende Eigenschaften:

Tabelle 1: Vergleich der tribologischen Eigenschaften an Profilstab-Probekörpern entsprechend den Mischungen in den Beispielen

PVC-Perfluorpolymer-Compound	Gleitreibungszahl	Verschleißkoeffizient 10 ⁻⁶ mm ³ /Nm	Bemerkung
PVC ohne Perfluorpolymer analog Vergleichsbeispiel 1	ohne Perfluorpolymer als Tribowerkstoff ungeeignet 0,52	sehr hoch – ungeeignet 15,3	Stickslip
PVC + 20 Ma.-% TF9205 analog Vergleichsbeispiel 2	0,28	5,8	kein Stickslip
PVC + 15 Ma.-% Zonyl MP1100 (bestrahlt), analog Beispiel 2	0,20	2,0	kein Stickslip
PVC + 20 Ma.-% Zonyl MP1100 (bestrahlt), analog Beispiel 1	0,17	1,2	kein Stickslip
PVC + 20 Ma.-% Zonyl MP1100 (bestrahlt), analog Beispiel 2	0,18	1,4	kein Stickslip
PVC + 15 Ma.-% Zonyl MP1200 (bestrahlt), analog Beispiel 2	0,21	2,3	kein Stickslip
PVC + 20 Ma.-% Zonyl MP1200 (bestrahlt), analog Beispiel 2	0,20	1,8	kein Stickslip
PVC + 20 Ma.-% Zonyl MP1600 (unbestrahlt), analog Beispiel 1	0,19	2,5	kein Stickslip
PVC + 10 Ma.-% ABS + 20 Ma.-% Zonyl MP 1100 (bestrahlt), analog Beispiel 3	0,20	1,8	kein Stickslip
PVC + 10 Ma.-% ABS + 20 Ma.-% Zonyl MP 1200 (bestrahlt), analog Beispiel 3	0,22	2,2	kein Stickslip
PVC + 10 Ma.-% ABS + 20 Ma.-% Zonyl MP 1600 (unbestrahlt), sehr niedrige Konzentration an Radikalen und Carbonsäuregruppen, analog Beispiel 3	0,22	2,5	kein Stickslip
PVC + 30 Ma.-% FEP (mit 500 kGy bestrahlt), analog Beispiel 4	0,17	1,3	kein Stickslip
PVC + 20 Ma.-% PFA (mit 1000 kGy bestrahlt), analog Beispiel 5	0,20	1,8	kein Stickslip

Zonyl ... DuPont (eingetragener Markenname)

ZITATE ENHALTEN 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 10351814 A1 [0002]
- DE 10351813 A1 [0002]
- DE 10351812 A1 [0002]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, Kapitel 2.1.2.1. Polyvinylchlorid (PVC), 6., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Herausgegeben von P. Eyerer, P. Elsner und T. Hirth, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 2005, ISBN3-540-21410-0 [0003]
- Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 13. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974, Kapitel 2.5.3, Seiten 221 und 227/228 [0031]

Patentansprüche

1. Chemisch gekoppeltes PVC-Perfluorpolymer-Material, bestehend aus modifizierten Perfluorpolymer-Pulverpartikeln, an deren Oberfläche PVC in Schmelze über eine reaktive Umsetzung chemisch über kovalente Bindungen gekoppelt ist.
2. Chemisch gekoppeltes PVC-Perfluorpolymer-Material nach Anspruch 1, bei dem als modifizierte Perfluorpolymer-Pulverpartikel modifiziertes Polytetrafluorethylen (PTFE) und/oder modifiziertes Poly(tetrafluorethylenco-hexafluorpropylen) (FEP) und/oder PFA (Perfluoralkoxy-Polymer) vorhanden sind.
3. Chemisch gekoppeltes PVC-Perfluorpolymer-Material nach Anspruch 1, bei dem die Modifizierung der Perfluorpolymere mit funktionellen Gruppen und/oder Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen während ihres Herstellungsverfahrens im Polymerisationsprozess und/oder auf strahlenchemischen und/oder plasmachemischen Wege erfolgt ist.
4. Chemisch gekoppeltes PVC-Perfluorpolymer-Material nach Anspruch 1, bei dem die chemische Kopplung während der reaktiven Umsetzung über reaktive und/oder in-situ aktivierte Gruppen am PVC und über Perfluoralkyl-(peroxy-)radikale und/oder reaktive und/oder in-situ aktivierte Gruppen am Perfluorpolymer-Partikel erfolgt ist.
5. Chemisch gekoppeltes PVC-Perfluorpolymer-Material nach Anspruch 1, bei dem die chemische Kopplung zwischen dem PVC und/oder den Perfluorpolymer-Partikeln über C-C-Bindungen und/oder Ether- und/oder Thioether- und/oder Ester- und/oder Aminogruppen erfolgt ist.
6. Chemisch gekoppeltes PVC-Perfluorpolymer-Material nach Anspruch 1, bei dem die chemische Kopplung zwischen dem PVC und den 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 Perfluorpolymer-Partikeln gekoppelt vorliegen, erfolgt ist.
7. Chemisch gekoppeltes PVC-Perfluorpolymer-Material nach Anspruch 1, bei dem die chemische Kopplung zwischen dem PVC und den Perfluorpolymer-Partikeln über während der reaktiven Umsetzung mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ zu aktivierten Salzen reagierten Gruppen erfolgt ist.
8. Chemisch gekoppeltes PVC-Perfluorpolymer-Material nach Anspruch 1, bei dem die Perfluorpolymere als Nano- und/oder Mikropulver vorhanden sind.
9. Chemisch gekoppeltes PVC-Perfluorpolymer-Material nach Anspruch 1, bei dem der Anteil der Perfluorpolymer-Partikel am Gesamtmaterial 1 bis 50 Ma.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Ma.-%, beträgt.
10. Chemisch gekoppeltes PVC-Perfluorpolymer-Material nach Anspruch 1, bei dem PVC mit bekannten Additiven und Zuschlagstoffen in Form von Stabilisatoren und gegebenenfalls Costabilisatoren und/oder Säurefängern und/oder Gleitmitteln und/oder Füllstoffen und/oder Verstärkungsstoffen und/oder Weichmachern und/oder mit weiteren Polymeren eingesetzt wird, wobei die Polymere als Blendkomponenten und/oder als Modifikatoren fungieren.
11. Chemisch gekoppeltes PVC-Perfluorpolymer-Material nach Anspruch 10, bei dem als PVC PVC-Copolymere eingesetzt werden.
12. Verfahren zur Herstellung von chemisch gekoppelten PVC-Perfluorpolymer-Materialien, bei dem Perfluorpolymer-Pulver mit reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen und/oder funktionellen Gruppen in Form von Carboxylatgruppen und/oder von Carbonsäurefluorid- und/oder Carbonsäuregruppen, die vor oder während der reaktiven Umsetzung aktiviert werden, in Schmelze mindestens zusammen mit PVC reaktiv umgesetzt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem Perfluorpolymer-Pulver mit reaktiven Gruppen und/oder unter (Schmelze-)Verarbeitungsbedingungen nachträglich mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ aktivierten Gruppen in Schmelze zusammen mit PVC reaktiv umgesetzt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe und/oder Additive vor und/oder während der Schmelzverarbeitung zugegeben werden, wobei als Additiv vorteilhafterweise eine oder mehrere Lewis-Säure-Verbindung(en) eingesetzt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Schmelzverarbeitung in einem Schmelzemischer unter PVC-typischen Verarbeitungsbedingungen durchgeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem Perfluorpolymer-Pulver mit reaktiven Gruppen in Form von Carboxylat- und/oder Alkoholat- und/oder Phenolat- und/oder Thiolat- als Salze mit Lewis-Säuren, vorzugsweise in Form von Magnesium- und/oder Zink-Salzen, und/oder Amino-Gruppen, und/oder mit funktionellen Gruppen in Form von Carbonsäureanhydrid- und/oder Carbonsäurefluorid- und/oder Carbonsäure- und/oder Alkohol- und/oder Phenol- und/oder Thiol-Gruppen, die nach der in-situ-Aktivierung als Carboxylat- und/oder Alkoholat- und/oder Phenolat- und/oder Thiolat-Gruppen vorliegen, eingesetzt werden.

17. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem als Perfluorpolymer-Pulver mit reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen solches Perfluorpolymer-Pulver eingesetzt wird, welches durch eine strahlenchemische oder plasmachemische Behandlung, vorteilhafterweise unter Sauerstoffeinfluss, die direkt oder nach einer weiteren chemischen Modifizierung mit funktionellen Gruppen realisiert ist, hergestellt worden ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem als Perfluorpolymer-Pulver mit reaktiven Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen solches Perfluorpolymer-Pulver eingesetzt wird, welches durch eine strahlenchemische Behandlung mit mindestens 20 kGy, vorteilhafterweise größer 50 kGy Bestrahlungsdosis bestrahlt worden ist.

19. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem Perfluorpolymer-Pulver mit funktionellen Gruppen eingesetzt werden, die während der reaktiven Umsetzung mit Lewis-Säure-Verbindungen in-situ reagieren und zu aktivierten Salzen, vorzugsweise als Magnesium- und/oder Zink-Salze als nachträglich aktivierte Gruppen umgewandelt worden sind.

20. Verwendung von chemisch gekoppelten PVC-Perfluorpolymer-Materialien nach den Ansprüchen 1 bis 11 und hergestellt nach den Ansprüchen 12 bis 19 als Kompaktsubstanz und/oder als Zusatz/Bestandteil von Formteilen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen