



(10) **DE 10 2013 216 652 A1** 2015.02.26

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 216 652.4**

(22) Anmeldetag: **22.08.2013**

(43) Offenlegungstag: **26.02.2015**

(51) Int Cl.: **C10M 147/04** (2006.01)

C10M 153/02 (2006.01)

C10M 151/02 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

C10M 107/02 (2006.01)

C10M 107/50 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

(71) Anmelder:

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

(72) Erfinder:

**Lehmann, Dieter, 01640 Coswig, DE; Hoffmann,
Thorsten, 01139 Dresden, DE**

(74) Vertreter:

Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE 103 51 812 A1

DE 10 2012 200 684 A1

US 3 933 656 A

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **OBERFLÄCHEN MIT ÖL-PTFE-SCHMIERSTOFF UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft Oberflächen mit Öl-PTFE-Schmierstoff, wie sie beispielsweise im Maschinenbau, eingesetzt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Oberflächen mit Öl-PTFE-Schmierstoff anzugeben, die stabil und langzeitwirksam miteinander verbunden sind.

Die Aufgabe wird gelöst durch Oberflächen mit Öl-PTFE-Schmierstoff, bei denen PTFE-Partikel über -COF- und/oder -COOH-Gruppen und über radikalisch gekoppelte Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Gruppen nach einer reaktiven Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung mit der Oberfläche über koordinative Bindungen und/oder Ionenbindungen chemisch gekoppelt vorliegen.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren, bei dem modifizierte PTFE-Partikel mit -COF- und -COOH-Gruppen und Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikalen in einem Öl oder einem Ölgemisch mit < 10 Ma.-% organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen unter mechanischer Beanspruchung dispergiert und nachfolgend mit der Oberfläche kontaktiert werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft Oberflächen mit Öl-PTFE-Schmierstoff, wie sie beispielsweise im Maschinenbau, in der Fahrzeugtechnik, in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt werden und als Hochleistungsschmierstoff in bewegten Teilen und Seilen mit tribologischen Anforderungen zur Senkung von Gleitreibung und Verschleiß, wie z. B. in Getrieben (Steuergetriebe, Getriebe zur Kraftübertragung), Seilzügen (als Seilschmierstoff), Lagern (Kugellager, Wälkörperlager, Gleitlager, Gleitschichten und Gleitbahnen), Kolbenmaschinen etc. zur Anwendung kommen kann.

[0002] Öl-PTFE-Dispersionen ohne eine Stabilisierung durch Additive oder Tenside sind aus DE 10 2007 055 927 A1 und DE 10 2011 083 076 A1 bekannt. Danach sind stabile Öl-PTFE-Dispersionen bekannt, in denen durch eine reaktive Umsetzung Ölmoleküle am PTFE über kovalente Bindungen gekoppelt vorliegen und die PTFE-Partikel negativ aufgeladen sind. Zwar besitzen in diesen Dispersionen die PTFE-Partikel keine besondere, ausgeprägte chemische Affinität zu Substratoberflächen, so dass die Wechselwirkung vorrangig physikalisch über Van-der-Waals-Wechselwirkungen erfolgt, aber die Van-der-Waals-Wechselwirkungen werden dabei durch elektrostatische Wechselwirkungen der elektrostatisch negativ geladenen PTFE-Partikel in der Dispersion zu einem (vorzugsweise geerdeten Metall-)Substrat verstärkt. Damit weisen diese Öl-PTFE-Dispersionen durch zusätzliche elektrostatische Wechselwirkungen verbesserte Schmierstoffeigenschaften auf, was sich in den höheren Brugger-Werten widerspiegelt. In DE 10 2007 055 927 A1 und DE 10 2011 083 076 A1 wird erstmals auch neben der verstärkten Wechselwirkung der PTFE-Partikel mit der Substratoberfläche durch elektrostatische Ladungen eine Fixierung des PTFE auf der Substratoberfläche durch ionische Bindungen/Salzbindungen beschrieben. Diese ionischen Bindungen sollen durch Reaktion der funktionellen Gruppen -COF und/oder -COOH, die bekanntermaßen bei der Strahlenmodifizierung von PTFE in Gegenwart von (Luft-)Sauerstoff generiert werden, mit einer Metallsubstratoberfläche entstehen, die sich in verschiedenen tribologischen Anwendungen als vorteilhaft erwiesen haben. Die PTFE-Partikel gehen folglich durch die Aufladung verstärkte Wechselwirkungen mit einer Substratoberfläche ein, die durch die Reaktion/Kopplung der funktionellen Gruppen an der PTFE-Partikeloberfläche mit der Metall- oder Metalloxidschicht an der Substratoberfläche durch Salzbindungen zusätzlich verstärkt werden.

[0003] Die reaktive Kopplung und damit Oberflächenmodifizierung von PTFE-Mikropulver-Partikeln mit olefinisch ungesättigten Monomeren ist bereits

aus DE 103 51 812 A1, DE 10351 813 A1 und DE 102004016876 A1 bekannt. Allgemein bekannt ist auch, dass olefinisch ungesättigte Öle/Oleyl-Verbindungen, wie Oliven-, Sonnenblumen-, Rapsöl oder auch Trimethylololeat-Öle nicht zu den polymerisierbaren Monomeren oder Oligomeren gezählt und auch nicht eingesetzt werden können, da die allylischen Doppelbindungen der olefinisch ungesättigten Öle im Sinne der Polymerchemie nicht radikalisch oder ionisch polymerisierbar sind, d. h. im Gegensatz zur bekannten Kopplung/Pfropfung von PTFE mit Monomeren ist mit Ölen eine Pfropf-(co-)polymerisation nicht durchführbar. Unstabilisiert neigen olefinisch ungesättigte Öle oxidativ, d.h. in Gegenwart von Sauerstoff, zwar zur langsamen Verharzung, werden aber nicht als Monomer oder Comonomer in (Radikal-)Polymerisationsprozesse eingesetzt.

[0004] Nachteilig bei den bekannten Lösungen des Standes der Technik ist, dass die PTFE-Partikel in den Öl-PTFE-Dispersionen neben der elektrostatischen Ladung eine zu geringe Wechselwirkung mit einer (Metall-)Substratoberfläche aufweisen und damit noch unzureichende Schmierstoffeigenschaften aufweisen.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Oberflächen mit Öl-PTFE-Schmierstoff anzugeben, die stabil und langzeitwirksam miteinander verbunden sind und verbesserte Gleitreibungs- und Verschleißigenschaften der Oberflächen aufweisen, sowie ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung solcher Oberflächen mit Öl-PTFE-Schmierstoffen.

[0006] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0007] Bei den erfindungsgemäßen Oberflächen mit Öl-PTFE-Schmierstoff liegen PTFE-Partikel über -COF- und/oder -COOH-Gruppen und über radikalisch gekoppelte Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Gruppen nach einer reaktiven Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung mit der Oberfläche über koordinative Bindungen und/oder Ionenbindungen chemisch gekoppelt vor.

[0008] Vorteilhafterweise liegen PTFE-Partikel über Phosphit- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Silan-Gruppen chemisch gekoppelt vor.

[0009] Ebenfalls vorteilhafterweise liegen als Silan-Gruppen Halogen-Silan- und/oder Alkoxy-Silan-Gruppen mit den PTFE-Partikeln chemisch gekoppelt vor.

[0010] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit Öl-PTFE-Schmierstoff werden modifizierte PTFE-Partikel mit -COF- und -COOH-Gruppen und Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikalen in einem Öl oder einem Ölgemisch mit < 10 Ma.-%, bezogen auf die Menge an PTFE-Partikeln im Öl oder Ölgemisch, organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen unter mechanischer Beanspruchung dispergiert und nachfolgend mit der Oberfläche kontaktiert.

[0011] Vorteilhafterweise werden die PTFE-Partikel strahlenchemisch oder plasmachemisch modifiziert.

[0012] Ebenfalls vorteilhafterweise werden die PTFE-Partikel unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch oder plasmachemisch modifiziert.

[0013] Weiterhin vorteilhafterweise werden als Öle oder Ölgemische Mineralöl(e) und/oder Polyalphaolefinöl(e) und/oder Esteröl(e) und/oder Silikonöl(e) eingesetzt.

[0014] Und auch vorteilhafterweise werden als Öle oder Ölgemische Öle oder Ölgemische mit einer Konzentration an olefinisch ungesättigten Doppelbindungen von < 5 Ma.-%, vorzugsweise Öle oder Ölgemische ohne olefinisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt.

[0015] Es ist auch vorteilhaft, wenn < 5 Ma.-%, vorteilhafterweise < 2 Ma.-%, bezogen auf die Menge an PTFE-Partikeln im Öl oder Ölgemisch, an organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen eingesetzt werden.

[0016] Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn als organische olefinisch ungesättigte Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen Diolelylhydrogenphosphit, Oleylphosphonsäurediethylester, Allylphosphonsäurediethylester, Oleyldihydrogenphosphat und/oder Diolelylhydrogenphosphat, 2-Allylphenyl-dihydrogenphosphat und/oder Bis-2-allylphenylhydrogenphosphat, 2-Oleylamido-ethansulfonsäure, Oleylsulfat, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltrichlorsilan, Vinyltriethoxysilan, Oleylamidopropyltriethoxysilan, Allyloxypropyltriethoxysilan eingesetzt werden.

[0017] Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn die mechanische Beanspruchung durch Schereinwirkung, beispielsweise durch Rühren, Kneten oder Ultraschall, realisiert wird.

[0018] Und auch ist es vorteilhaft, wenn die in einem Öl oder einem Ölgemisch mit < 5 Ma.-%, bezogen auf die Menge an PTFE-Partikeln im Öl oder Ölgemisch, an organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen unter mechanischer Beanspruchung dispergierten modifizierten PTFE-Partikel mit -COF- und -COOH-Gruppen und Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikalen und mit über Radikalreaktionen gekoppelten organischen Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen auf eine Oberfläche aus Metall, Kunststoff, Glas oder Keramik mittels Sprühen, Tauchen, Rakeln aufgebracht werden.

[0019] Mit der erfindungsgemäßen Lösung wird es erstmals möglich, Oberflächen mit Öl-PTFE-Schmierstoffen anzugeben, die stabil und langzeitwirksam miteinander verbunden sind, wobei die so beschichteten Oberflächen verbesserte Gleitreibung und Verschleißigenschaften, aufweisen. Dies wird durch ein einfaches und kostengünstiges Verfahren möglich.

[0020] Die erfindungsgemäßen Oberflächen mit Öl-PTFE-Schmierstoff erreichen die vorteilhaften Eigenschaften, indem die PTFE-Partikel, die über -COF- und/oder -COOH-Gruppen verfügen und die nach einer reaktiven Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung über radikalisch gekoppelte Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Gruppen verfügen, mit der Oberfläche über koordinative Bindungen und/oder Ionenbindungen chemisch gekoppelt vorliegen.

[0021] Erfindungsgemäß wird neben der chemischen Kopplung durch -COF- und/oder -COOH-Gruppen, die an den PTFE-Partikeln gekoppelt sind, zur Oberfläche auch eine chemische Kopplung durch die radikalisch an die PTFE-Partikel gekoppelten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Gruppen, mit vorteilhafterweise Halogen- und/oder Alkoxy-Silan-Gruppen als Silan-Gruppen zur Oberfläche über koordinative Bindungen und/oder Ionenbindungen realisiert.

[0022] Die am PTFE über Radikalreaktionen chemisch gekoppelten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Gruppen, mit vorteilhafterweise Halogen- und/oder Alkoxy-Silan-Gruppen als Silan-Gruppen, werden im Folgenden als Kopplungsgruppen bezeichnet.

[0023] Koordinative Bindungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Bindungen die eine Zwischenstufe zwischen sehr starken Wechselwirkungen

gen und kovalenten Bindungen und/oder Ionenbindungen darstellen. Eine koordinative Bindung entsteht, wenn freie Elektronenpaare mit unbesetzten Orbitalen wechselwirken, das heißt sich an freie Orbitale eines Moleküls oder Atoms oder Ions anlagern. Erfindungsgemäß erfolgt dies beispielsweise bei der Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares einer Kopplungsgruppe mit einem unbesetzten Orbital und/oder von freien Elektronenpaaren von Kopplungsgruppen mit unbesetzten Orbitalen von beispielsweise Übergangsmetallatomen oder Übergangsmetallionen an der (Substrat-)Oberfläche beispielsweise eines Metalls oder einer Metalllegierung, die beispielsweise aus Übergangsmetall(en) wie beispielsweise Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom etc. besteht oder diese enthält, und von denen aus der Komplexchemie bekannt ist, dass sie zur Komplexbildung neigen. Es entstehen dabei keine Komplexe im Sinne der Komplexchemie, sondern die Anlagerung stellt sinngemäß eine einzelne erste Stufe der Komplexbildung dar – und zwar die Anlagerung eines Liganden an ein (Übergangsmetall-)Zentralatom beispielsweise an einer Metallsubstratoberfläche.

[0024] Koordinative Bindungen sind aus der Komplexchemie auf der Basis der Lewis-Säure-Base-Theorie bekannt. Im Unterschied zu kovalenten Bindungen sind die über koordinative Bindungen gebundenen Liganden austauschbar. Da die koordinative Bindung im erfindungsgemäßen System an einer Festkörperoberfläche erfolgt, können sich keine Komplexe im Sinne der Komplexchemie ausbilden, jedoch erfolgt die Anlagerung analog zu den Mechanismen der Komplexchemie.

[0025] Nach Wikipedia wird die „koordinative Bindung“ folgendermaßen definiert: „Eine koordinative Bindung (auch ... Donator-Akzeptor-Bindung ...)... ist ein Fachbegriff der Komplexchemie. Eine solche Bindung besteht, wenn in einer Elektronenpaarbindung die Bindungselektronen nur von einem der beiden Bindungspartner stammen. Dabei bezeichnet man das Molekül oder Ion mit Elektronenmangel als Akzeptor (=Lewis-Säure), dasjenige mit den freien Elektronen als Donator (=Lewis-Base). In alten Lehrbüchern wird diese Bindung teilweise noch durch einen Pfeil in Richtung des Akzeptors gekennzeichnet. Diese Darstellungen sind veraltet. Eine koordinative Bindung wird wie jede andere kovalente Bindung als Linie gezeichnet ...“

[0026] Die Komplexchemie ist nach Wikipedia beschrieben, als „... ein Bereich der Anorganischen Chemie. Der Begriff Koordinationschemie wird im Allgemeinen synonym dazu verwendet. Die Komplexchemie befasst sich mit Komplexen bzw. Koordinationsverbindungen, die aus einem oder mehreren Zentralteilchen und einem oder mehreren Liganden aufgebaut sind. Die Zentralteilchen sind dabei meist Atome von Übergangsmetallen, die geladen oder un-

geladen sein können. Im Gegensatz zu herkömmlichen kovalenten Bindungen steuern in Komplexen gewöhnlicherweise die Liganden sämtliche Elektronen zur Bindung bei, anstatt dass jeder Reaktionspartner mit jeweils einem Elektron zu einer Elektronenpaarbindung beiträgt; trotzdem gibt es auch Komplexe eher kovalenter Natur. Die Bildung von Komplexen lässt sich somit als Säure-Base-Reaktion im Sinne der Lewis-Definition verstehen, in der die Liganden (Basen) als Elektronenpaardonatoren auftreten und das Zentralteilchen (Säure) durch Lücken in seiner Elektronenkonfiguration als Akzeptor.

[0027] Komplexverbindungen spielen in verschiedenen Bereichen eine wichtige Rolle: In der Technik (zum Beispiel als Katalysator, ...), in der Biologie ..., in der Medizin oder in der Analytischen Chemie. Verbindungen mit organischen Liganden sind zudem Gegenstand der Metallorganischen Chemie. Da Komplexe von Übergangsmetallen mitunter sehr farbenfroh sind, werden diese außerdem auch als Farbstoffe bzw. Pigmente eingesetzt (Berliner Blau)...

[0028] Lange Zeit hatten Chemiker keine Vorstellung vom Aufbau koordinativer Verbindungen, die man als „Verbindungen höherer Ordnung“ bezeichnete. Zudem ließen sich viele Verhaltensweisen von Komplexen mit den damaligen Theorien nicht erklären, wie zum Beispiel die Stabilität von Cobalt(III)-chlorid in wässriger Lösung bei Zugabe von Ammoniak...“

[0029] Bekanntermaßen sind Carbonsäuren nur schwache Säuren und entstehen am PTFE während einer Modifizierung, insbesondere einer strahlenchemischen oder plasmachemischen Modifizierung, in nur sehr niedrigen Konzentrationen in den amorphen Bereichen an der PTFE-Partikeloberfläche, wobei der größte Teil der funktionellen Gruppen sterisch gehindert durch PTFE-Ketten abgedeckt vorliegt (U. Geißler et al., Angew. Makromol. Chemie, 256 (1998) 85–88). Sterisch gehinderte, d.h. abgeschirmte, nicht zugängliche funktionelle Gruppen bleiben dann wirkungslos, so dass nur die geringe Konzentration von höchstens 10 bis 15 % der vorhandenen Carbonsäuregruppen im Kontakt mit einer Oberfläche für Kopplungsreaktionen zur Herstellung von Ionenbindungen wirksam werden kann.

[0030] Durch die erfindungsgemäße Lösung werden an der PTFE-Partikeloberfläche zusätzlich zu den -COF- und/oder -COOH-Gruppen weitere Kopplungsgruppen zur Verfügung gestellt, die die chemische Kopplung über koordinative Bindungen und/oder Ionenbindungen zwischen den PTFE-Partikeln und der Oberfläche stabiler und dauerhafter machen, da sie als zusätzliche Kopplungsstellen insbesondere zahlreicher und stärker ausgebildet sind.

[0031] Erfindungsgemäß hergestellt werden diese erfindungsgemäßen Oberflächen mit Öl-PTFE-Schmierstoff, indem modifizierte PTFE-Partikel mit -COF- und/oder -COOH-Gruppen und Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikalen in einem Öl oder einem Ölgemisch mit < 10 Ma.-%, vorzugsweise < 5 Ma.-% und noch vorteilhafterweise < 2 Ma.-%, bezogen auf die Menge an PTFE-Partikeln im Öl oder Ölgemisch, mit organischen, olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen unter mechanischer Beanspruchung reaktiv dispergiert werden und die Dispersion nachfolgend mit der Oberfläche kontaktiert wird.

[0032] Als modifizierte PTFE-Partikel werden vorzugsweise strahlenchemisch oder plasmachemisch modifizierte PTFE-Partikel, insbesondere unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch oder plasmachemisch modifizierte PTFE-Partikel, eingesetzt.

[0033] Als Silan-Verbindungen werden vorteilhafterweise Halogen- und/oder Alkoxy-Silan-Verbindungen eingesetzt. Als Oberflächen werden vorteilhafterweise Metall-(oxid-)oberflächen mit der Öl-PTFE-Schmierstoff-Dispersion verwendet und kontaktiert.

[0034] Dabei ist von besonderer Bedeutung, dass die modifizierten PTFE-Partikel insbesondere Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikale aufweisen, da diese für die radikalische Kopplung mit den organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen erforderlich sind. Der Bedeckungsgrad an Kopplungsgruppen, die an die PTFE-Oberfläche gekoppelt vorliegen, hängt von der Konzentration an Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikalen und deren Zugänglichkeit ab. Durch die mechanische Beanspruchung und/oder durch erhöhte Temperaturen während der reaktiven Umsetzung wird die Zugänglichkeit der vorhandenen organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen deutlich verbessert, so dass eine höhere Konzentration an gekoppelten Kopplungsgruppen an den PTFE-Partikeloberflächen realisiert wird.

[0035] Weiterhin von besonderer Bedeutung ist die mechanische Beanspruchung bei der Dispergierung der organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen während der reaktiven Umsetzung. Die organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen neigen teilweise zur Aggregation untereinander, wodurch eine radikalischen Kopplung mit den PTFE-Partikeln erschwert oder verhindert wird. Durch die

mechanische Beanspruchung werden vorliegende und/oder gebildete Aggregate der organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen untereinander weitgehend verhindert oder aufgebrochen, so dass eine ausreichend große Menge an organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen als Reaktionspartner für die radikalische Kopplung mit dem PTFE-Partikel zur Verfügung steht. Stehen keine weiteren Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikale am PTFE zur Verfügung, so können die ungekoppelten organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen auch über eine meist langsamere Folge-/Weiterreaktion radikalisch mit den am PTFE gekoppelten Kopplungsgruppen mit Allylradikalen koppeln, so dass kurze Pfropfketten an Kopplungsgruppen an der PTFE-Partikeloberfläche entstehen können.

[0036] Nach der Anlagerung und kovalenten Kopplung der Doppelbindung der organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen als Reaktionspartner für ein Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikal des modifizierten PTFE-Partikels wird das Radikal auf das gekoppelte Molekül „übergeben“ analog zur radikalischen Polymerisation. Dieses entstandene „Allyl“-Radikal zeigt nun eine deutlich geringere Aktivität zur Folge-/Weiterreaktion und Kopplung, so dass die Anlagerung eines weiteren Doppelbindungsmoleküls extrem langsam abläuft – vor allem bei den wenig reaktiven Ölmoleküldoppelbindungen. Andernfalls würde es zu einer sofortigen Polymerisation kommen, was von Monomeren, aber nicht von Oleylverbindungen bekannt ist.

[0037] Wenn das eingesetzte Öl oder Ölgemisch olefinisch ungesättigte Öle sind oder die Ölgemische Anteile an olefinisch ungesättigten Ölen aufweisen, so ist der Einsatz einer höheren Menge an organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Siloxan-Verbindungen reaktionskinetisch vorteilhafter, da einige Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikale des PTFE auch mit den olefinisch ungesättigten Doppelbindungen dieser Öle oder Ölgemische eine Reaktion eingehen können, und dann nicht mehr für die Kopplung mit den organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Siloxan-Verbindungen zur Verfügung stehen. Aber auch wenn die eingesetzten Öle oder Ölgemische olefinisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen, ist die Menge an < 10 Ma.-% an organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder

Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen, bezogen auf die eingesetzte Menge an PTFE-Partikeln im Öl oder Ölgemisch, ausreichend, um die erfindungsgemäßen Kopplungen zu realisieren.

[0038] Im Falle, dass die eingesetzten Öle oder Ölgemische wenige oder keine olefinisch ungesättigten Doppelbindungen besitzen, ist vorteilhafterweise auch eine geringe Menge an den organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Siloxan-Verbindungen von < 5 Ma.-%, oder noch vorteilhafterweise von < 2 Ma.-% bezogen auf die Menge an PTFE-Partikeln im Öl oder Ölgemisch ausreichend, um effektiv mit den vorhandenen Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikalen die radikalische Kopplung einzugehen und dann mit den Oberfläche über koordinative Bindungen und/oder Ionenbindungen chemisch zu koppeln und damit eine stabile dauerhafte Verbindung zwischen den PTFE-Partikeln und der Oberfläche zu ermöglichen.

[0039] Als organische olefinisch ungesättigte Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder (Halogen- und/oder Alkoxy-)Silan-Verbindungen als Kopplungsgruppen werden vorteilhafterweise Diolelylhydrogenphosphit, Oleylphosphonsäurediethylester, Allylphosphonsäurediethylester, Oleyldihydrogenphosphat und/oder Diolelylhydrogenphosphat, 2-Allylphenyldihydrogenphosphat und/oder Bis-2-allylphenylhydrogenphosphat, 2-Oleylamidoethansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Oleylsulfat, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltrichlorsilan, Vinyltriethoxysilan, Oleylamidopropyltriethoxysilan, Allyloxypropyltriethoxysilan eingesetzt. Bei unterschiedlichen Oberflächen, insbesondere Metalloberflächen, kann der Fachmann in wenigen Versuchen ermitteln, welche der organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Siloxan-Verbindungen für die Kopplung zu dieser Oberfläche geeignet oder besonders geeignet ist.

[0040] Die mechanische Beanspruchung kann vorteilhafterweise durch Schereinwirkung erfolgen, wobei dies durch Rühren, Kneten oder Ultraschall realisiert werden kann.

[0041] Als Öle oder Ölgemische werden vorteilhafterweise Mineralöl(e) und/oder Polyalphaolefinöl(e) und/oder Esteröl(e) und/oder Silikonöl(e), noch vorteilhafterweise Öle oder Ölgemische ohne olefinisch ungesättigte Doppelbindungen eingesetzt.

[0042] Die in einem Öl oder einem Ölgemisch dispergierten PTFE-Partikel mit -COF- und/oder -COOH-Gruppen und gegebenenfalls noch vorhandenen Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikalen und den radikalisch gekoppelten Kopplungsgruppen werden dann

auf eine Oberfläche, vorteilhafterweise aus Metall, Kunststoff, Glas oder Keramik, mittels Sprühen, Tauchen, Rakeln aufgebracht.

[0043] Die erfindungsgemäßen Öl-PTFE-Dispersionen werden hergestellt durch Mischung von PTFE-Partikeln, vorzugsweise von PTFE-(Mikro-)Pulverpartikeln, die, insbesondere strahlenchemisch oder plasmachemisch, modifiziert sind, und dadurch -COF- und -COOH-Gruppen und Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikale aufweisen, mit < 5 Ma.-% bezogen auf die Menge an PTFE-Partikeln im Öl oder Ölgemisch an organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Siloxan-Verbindungen in einem Öl oder Ölgemisch unter mechanische Beanspruchung, insbesondere durch Scherung. Die eingesetzten organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Siloxan-Verbindungen sind vorzugsweise EP- und/oder AW-Additive (EP = extreme pressure; AW =antiwear) mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen für die Kopplung mit dem PTFE. Es können die reinen Substanzen oder auch Gemische an organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Siloxan-Verbindungen im erfindungsgemäßen Konzentrationsbereich eingesetzt werden. Die erfindungsgemäß eingesetzten organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Siloxan-Verbindungen weisen vor der reaktiven Umsetzung mit dem PTFE mindestens eine olefinisch ungesättigte Doppelbindung pro Molekül für die radikalische Kopplungsreaktion mit dem PTFE auf. In Abhängigkeit von der Radikalkonzentration der eingesetzten PTFE-(Mikro-)Pulver kann der Fachmann mit wenigen Versuchen herausfinden, welche Menge und welche Art an organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Siloxan-Verbindungen für den jeweiligen Anwendungsfall optimal sind.

[0044] Vorteilhaft ist auch, wenn die modifizierten PTFE-(Mikro-)Pulver in einer Flüssigkeit, die mindestens Öl oder ein Ölgemisch enthält, homogenisiert und unter mechanischer Beanspruchung, vorteilhafterweise Scherbeanspruchung, reaktiv umgesetzt werden.

[0045] Vorteilhaft ist auch der Zusatz von PFPE (PFPE... Perfluorpolyether) zum Öl-PTFE-Schmierstoff in der Konzentration < 25 Ma.-% und vorzugsweise < 10 Ma.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge an PTFE-(Mikro-)Pulver im Öl-PTFE-Schmierstoff, nach der reaktiven Umsetzung des PTFE-(Mikro-)Pulvers zu den am PTFE über Radikalreaktionen gekoppelten Kopplungsgruppen.

[0046] Die chemisch gekoppelten Moleküle der Kopplungsgruppen auf der Oberfläche der PTFE-Partikel liegen nach einer radikalischen Kopplungsreaktion über kovalente Bindungen gebunden vor, wodurch die Oberfläche der PTFE-(Mikro-)Pulverpartikel neben der oben beschriebenen geringen Konzentration an zugänglichen, wenig aktiven -COF und -COOH-Gruppen zusätzlich mit weiteren, wesentlich aktiveren, insbesondere metallsubstrataffinen Kopplungsgruppen ausgerüstet ist.

[0047] Der Bedeckungsgrad der Oberfläche hängt von der Konzentration an Radikalen sowie der Zugänglichkeit zu diesen Radikalen am vorzugsweise durch Bestrahlung mit Elektronen- und/oder Gamma-Strahlen modifizierten PTFE, der Struktur und folglich der Zugänglichkeit der auf der PTFE-Partikeloberfläche angereicherten, olefinisch ungesättigten Moleküle der organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Siloxan-Verbindungen zu diesen Radikalen, von den Temperatur- und Scherbedingungen, d.h. von den Reaktionsbedingungen während der Homogenisierung und reaktiven Umsetzung im eingesetzten Öl oder Ölgemisch ab.

[0048] Durch intensives Rühren beispielsweise mittels eines UltraTurrax und/oder Zahnscheibenrührers wird eine äußerlich homogene Dispersion erreicht. Dabei reichern sich die organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Siloxan-Verbindungen, die mit dem Öl oder Ölgemisch vorzugsweise wenig verträglich oder unverträglich sind, als Reinsubstanz oder als Gemisch vorzugsweise auf der Partikeloberfläche der dispergierten PTFE-(Mikro-)Pulver an. Kinetisch bevorzugt reagiert dann die olefinisch ungesättigte Doppelbindung der organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Siloxan-Verbindungen oder deren Gemische mit den Perfluoralkyl-(peroxy-)radikalen an der PTFE-(Mikro-)Pulverpartikeloberfläche, und es werden über radikalische Kopplungsreaktionen im Temperaturbereich bis 200 °C und vorzugsweise bis 150 °C kovalente Bindungen gebildet. Das optimale Temperatur-Zeit-Regime sowie die erforderliche Scherrate für die reaktive Umsetzung kann der Fachmann leicht durch wenige Versuche ermitteln.

[0049] Vorteilhafterweise kann die Dispersion zusätzlich zum Rühren mittels Ultraschall behandelt werden, indem die Mischung (möglichst im Kreislauf) direkt an der Ultraschallsonde vorbeigeführt wird und so im Ultraschallfeld dispergiert wird. Eine alleinige Ultraschallbehandlung zur Herstellung des erfindungsgemäßen Öl-PTFE-Schmierstoffs ist möglich, wenn vor der Ultraschallbehandlung in einem vorgelagerten Schritt eine Dispersion des PTFE in einem Öl- oder Ölgemisch zusammen mit den orga-

nischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Siloxan-Verbindungen hergestellt wird, wodurch eine sehr gute gleichmäßige Verteilung der organischen olefinisch ungesättigten Kopplungsgruppen auf der Oberfläche der PTFE-Partikel erreicht wird.

[0050] Die Stabilität des Öl-PTFE-Schmierstoffs wird erzeugt durch die elektrostatische negative Aufladung der PTFE-Partikel während der Homogenisierung und reaktiven Umsetzung/Dispergierung, die durch Akustophorese nachweisbar ist. Die kovalente Bindung der organischen olefinisch ungesättigten Kopplungsgruppen wird durch die Radikalreaktion realisiert. Die so entstehenden, erfindungsgemäßen, speziell für die Oberflächenhaftung modifizierten PTFE-Partikel im Öl-PTFE-Schmierstoff weisen durch die zusätzlichen, gekoppelten, (metall-)oberflächenaffinen Kopplungsgruppen eine wesentlich verbesserte (Fest-)Schmierstoffwirkung auf. Durch die elektrostatische negative Ladung der PTFE-Partikel stoßen sich die PTFE-Partikel in dem Öl-PTFE-Schmierstoff gegenseitig ab, so dass eine stabile Dispersion ohne PTFE-Sedimentation entsteht. Die Dispersion kann sich je nach PTFE-Konzentration, Größe der PTFE-Partikel und Güte der Ladungstrennung (abhängig von der Scherung während der Dispersion) durch die Schwerkraft nach unten verdichten, was durch leichte Bewegung dieser Dispersion durch Pumpen, Rühren oder Konvektion im System zur Redispergierung des PTFE im Öl-PTFE-Schmierstoff führt.

[0051] Weiterhin vorteilhaft können die so hergestellten, erfindungsgemäßen Öl-PTFE-Schmierstoffe auch weitere Additive, wie beispielsweise Ruße und/oder Grafit(e) und/oder CNT (Carbonanotubes) und/oder MoS₂ und/oder Wachse und/oder PFPE (Perfluorpolyether-Öl) und/oder Fremdpolymerbestandteile, wie (Ultrahochmolekulares) Polyethylen-Feinpulver und/oder unmodifiziertes und/oder vorzugsweise strahlenchemisch modifiziertes Perfluorpolymer-Pulver, und/oder Stabilisatoren, wie Oxidationsstabilisator(en), Antioxidantien/Radikalfänger und/oder Thermostabilisator(en), in Anteilen bis zu 5 Masse-% enthalten, die je nach chemischer Struktur und Funktion vor, während und vorzugsweise nach der reaktiven Umsetzung/Dispergierung zugesetzt werden können. Die PTFE-fremden Feststoffbestandteile verbleiben im zwangsgemischtem System in dem Öl-PTFE-Schmierstoff und können im ruhenden System mit einer Sedimentationsgeschwindigkeit sedimentieren, die beispielsweise von der Fremdpartikelgröße, dem Dichteunterschied zwischen Fremdstoffbestandteil(en) und Ölmedium und der Viskosität des Öl-PTFE-Schmierstoffs abhängig ist.

[0052] Vor allem bei langsam laufenden Aggregaten, d.h. im Mischreibungsbereich wirkt sich das erfindungsgemäße Öl-PTFE-System als Schmier-

stoff oder als Schmierstoffzusatz in Ölen oder Fetten vorteilhaft aus. Werden im Mischreibungsbereich die flüssige(n) bis viskose(n) Komponente(n) der Schmierstoffe (Öle, Schmierfette oder Pasten) durch den Druck der Aggregat-Komponenten aus dem Spalt verdrängt, so stehen diese tribologisch belasteten Komponenten mehr oder minder in direktem Kontakt miteinander. Dadurch wird eine erhöhte Reibung generiert/erzeugt, was (a) zu Energieverlusten durch Reibung und (b) zu einem erhöhten Verschleiß führt. Die erfindungsgemäßen Öl-PTFE-Schmierstoffe gewährleisten nun unter solchen Bedingungen, wenn das Öl oder Ölgemisch als flüssige Schmierstoffkomponente aus dem Spalt gedrückt/verdrängt ist, dass das PTFE als Festschmierstoffkomponente auf der (Metall-)Substratoberfläche im Reibspalt fixiert und chemisch gekoppelt ist und so vorteilhaft als Festschmierstoff auf der (Metall-)Substratoberfläche zur Wirkung kommt und sowohl die Reibungskoeffizienten als auch den Verschleiß senkt.

[0053] Die chemisch gekoppelten Kopplungsgruppen auf der PTFE-Partikeloberfläche sind im Vergleich zur geringen Konzentration an schwächer wirkenden -COOH- und -COF-Gruppen direkt an der PTFE-Partikeloberfläche zugänglich und oberflächenaffin wirksam. Diese verstärkte Wirkung des modifizierten PTFE in dem erfindungsgemäßen Öl-PTFE-Schmierstoff wird durch höhere Verschweißkräfte im VKA- sowie im Almen-Wieland-Test verdeutlicht. Nach einer elektrostatischen Anziehung und Anlagerung an eine (Metall-)Oberfläche oder auf eine Metall-(oxid)Oberfläche, wobei das Metall zusätzlich als Erdungs- oder Gegenpol wirkt, tritt eine Fixierung des PTFE in Abhängigkeit von der Gruppendichte der gekoppelten Kopplungsgruppen auf der PTFE-Partikeloberfläche ein. Dadurch werden diese PTFE-Partikel zusätzlich zur elektrostatischen Anziehung noch über koordinative Bindungen und/oder Ionenbindungen auf der Substratoberfläche fixiert, die im Mischreibungsbereich durch die Presskräfte vorteilhaft zur Verfilmung, d.h. zu fixierten PTFE-Filmen auf der Oberfläche führen. Das gekoppelte, so auf der Oberfläche fixierte PTFE ist neben der Festschmierstoffwirkung auch als lokaler Ölverdicker und Ölspeicher wirksam. Auf diese Weise werden auch sehr gute Einlauf- und Notlaufeigenschaften realisiert, die sich ebenso im VKA- sowie im Almen-Wieland-Test durch hohe Verschleißwerte widerspiegeln.

[0054] Die erfindungsgemäßen stabilen Öl-PTFE-Schmierstoffe können vollständig oder anteilig oder auch als Konzentrat für die Herstellung von Schmierstoffen eingesetzt werden, insbesondere für Spezialschmierstoffe und/oder Hochleistungsschmierstoffe für den Einsatz in bewegten Teilen mit tribologischen Anforderungen. Die erfindungsgemäßen stabilen Öl-PTFE-Schmierstoffe können beispielsweise in Getrieben, insbesondere Steuergetrieben oder Getrieben zur Kraftübertragung, oder in Lagern, insbeson-

dere in Kugellagern, Wälzkörperlagern, Gleitlagern, oder in Kolbenmaschinen eingesetzt werden. Vorteilhafterweise können die erfindungsgemäßen stabilen Öl-PTFE-Schmierstoffe, konfektioniert in Hochleistungsschmierstoffen, für die Realisierung von optimalen Einlauf- und Notlaufeigenschaften von Reibkontaktpartnern durch die elektrostatische Wechselwirkung, die adhäsive Wechselwirkung und die chemische Fixierung der PTFE-(Mikro-)Pulverpartikel auf Basis der funktionellen Gruppen und der gekoppelten Kopplungsgruppen am PTFE angewandt werden. Der Einsatz von Dispersionsstabilisatoren ist nicht notwendig, aber ohne Auswirkungen auf die Eigenschaften oder Stabilität der erfindungsgemäßen Öl-PTFE-Schmierstoffe möglich.

[0055] Die Homogenisierung und reaktive Umsetzung kann in beheizbaren/temperierbaren Reaktionsbehältern erfolgen. Hinsichtlich der Größe und Art der Reaktionsbehälter werden (a) bei kleinen Ansätzen (Laboransätze bis 1 kg Dispersion) die modifizierten PTFE(Mikro-)Pulver vorgelegt und das Öl oder Ölgemisch und danach die organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Siloxan-Verbindungen unter Rühren zugegeben, vorteilhafterweise auf die Reaktionstemperatur erhitzt und dann unter mechanischer Beanspruchung durch Rühren der erfindungsgemäße Öl-PTFE-Schmierstoff dispergiert und reaktiv umgesetzt, oder werden (b) bei größeren Ansätzen (kleintechnischer Maßstab > 1 kg Dispersion oder in der Produktion) das Öl oder das Ölgemisch vorgelegt und unter Rühren die modifizierten PTFE-(Mikro-)Pulver und die organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Siloxan-Verbindungen als Reinsubstanz oder Gemisch zugegeben und die Mischung auf die Reaktionstemperatur erhitzt und dann unter mechanischer Beanspruchung durch Rühren reaktiv der erfindungsgemäße Öl-PTFE-Schmierstoff dispergiert und reaktiv umgesetzt.

[0056] Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es von Bedeutung, dass die Homogenisierung und reaktive Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung, beispielsweise Scherung, durchgeführt wird. Dazu sind Vorrichtungen, wie beispielsweise Zahnscheibenrührer und/oder Ultra-Turrax-Rührer mit Umfangsgeschwindigkeiten von $v_u \sim 15$ m/s, vorzugsweise $v_u \sim 20$ m/s, und besonders bevorzugt $v_u \sim 23$ m/s, einsetzbar.

[0057] Der Einsatz von Ultraschall während und/oder nach der Homogenisierung und reaktiven Umsetzung/Dispergierung der Reaktionsmischung ist weiterhin vorteilhaft.

[0058] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Öl-PTFE-Schmierstoffe können modifizierte PTFE-(Mikro-)Pulver aus PTFE-Neuware und/oder PTFE-Ab-

fall- und/oder PTFE-Regenerat-/Recyclat-Materialien eingesetzt werden.

[0059] Die erfindungsgemäßen Öl-PTFE-Schmierstoffe sind stabil und es kann auch auf den Einsatz von Dispersionshilfsmitteln oder Redispergierungsrichtungen verzichtet werden. In Schmiermitteln mit einem Zusatz an erfindungsgemäß hergestelltem Öl-PTFE-Schmierstoff bleiben die dispergierten und oberflächenaktiv/oberflächenaffin modifizierten PTFE(Mikro-)Pulver-Partikel aktiv und zirkulieren aktiv in einem Schmierstoffkreislaufsystem, sofern sie nicht schon auf der Oberfläche fixiert sind.

[0060] Die erfindungsgemäß hergestellten stabilen Öl-PTFE-Schmierstoffe sind vorteilhaft vor allem als Schmierstoffe in langsam laufenden Aggregaten, das heißt bei niedrigen Gleitgeschwindigkeiten zur Vermeidung des Ruckgleitens (Stick-slip), einsetzbar. Ebenso können die erfindungsgemäß hergestellten stabilen Öl-PTFE-Schmierstoffe auch in Fetten oder zur Herstellung von Fetten eingesetzt werden.

[0061] Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Öl-PTFE-Schmierstoffe müssen auch die beim Einsatz der im PTFE-(Mikro-)Pulver vorhandenen PTFE-Agglomerate durch die mechanische Beanspruchung wieder zu PTFE-Primärpartikeln zer- und verteilt werden, und es muss während der Radikalreaktion eine Agglomeration der PTFE-Partikel unterbunden werden. Durch die mechanische Beanspruchung, vorteilhafterweise durch Scherung, der PTFE-Partikel werden gleichzeitig eine permanente Ladungstrennung und eine negative Aufladung der PTFE-Partikel erreicht, was zur Bildung der erfindungsgemäßen stabilen Öl-PTFE-Schmierstoffe führt. Die Stabilität der Öl-PTFE-Schmierstoffe in Form einer Dispersion im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass innerhalb von Tagen oder Monaten nur eine Verdichtung des Öl-PTFE-Schmierstoffs ohne eine Sedimentation des PTFE auftritt. Weiterhin kann erfindungsgemäß auf den Zusatz von Dispersionshilfsmittel(n) und Dispersionsstabilisator(en) teilweise oder sogar ganz verzichtet werden. Ebenfalls ist eine Nachbehandlung von ungesättigten Ölen oder Ölanteilen im Öl-PTFE-Schmierstoff durch Hydrierung der olefinischen Doppelbindungen möglich.

[0062] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Vergleichsbeispiel 1a:

Esteröl mit 10 Ma.-% PTFE

[0063] In einem 250 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem UltraTurax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler mit Bunsenventil werden 135 g TMP (Esteröl: Synative ES TMP 05) und 15 g PTFE-Mikropulver (Zonyl® MP

1100, DuPont, Emulsionspolymer, kommerziell bestrahlt) vorgelegt und 30 min mit 5.000 U/min unter Stickstoffspülung gerührt. Anschließend wird die Mischung unter Rühren auf 130 °C erwärmt und 4 Stunden bei 130 °C mit 16.000 U/min intensiv gerührt. Nach dem Abkühlen liegt eine stabile TMP-PTFE-Dispersion vor, die sich beim Stehen leicht verdichtet, und in der kein PTFE sedimentiert. Im VKA(Vierkugelapparat)-Test wurde vergleichend reines TMP gegen die TMP-PTFE-Dispersion untersucht. Für das reine TMP wurden eine Verschweißkraft nach (DIN 51 350) von 1,6 kN und ein Verschleiß (nach DIN 51 350) von 2,61 mm ermittelt. Für die TMP-PTFE-Dispersion wurden dagegen eine Verschweißkraft von 2,8 kN und ein Verschleiß von 0,62 mm ermittelt. Im Vergleich zur TMP-PTFE-Dispersion (2,8 kN = 100 %) sind die Werte beim reinen TMP für die Verschweißkraft ca. 43 % niedriger, während der Verschleiß wesentlich höher ist und mehr als das 4-Fache beträgt.

Vergleichsbeispiel 1b:

Esteröl mit 10 Ma.-% PTFE und einer Phosphat-Verbindung ohne olefinisch ungesättigte Doppelbindung

[0064] In einem 250 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem UltraTurax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler mit Bunsenventil werden 135 g TMP (Esteröl: Synative ES TMP 05), 15 g PTFE-Mikropulver (Zonyl® MP 1100) und 1 ml AP63 (Crafol AP 63, Isotridecyldihydrogenphosphat, ohne olefinisch ungesättigte Doppelbindung) vorgelegt und 30 min mit 5.000 U/min unter Stickstoffspülung gerührt. Anschließend wird die Mischung unter Rühren auf 130 °C erwärmt und 4 Stunden bei 130 °C mit 16.000 U/min intensiv gerührt. Nach dem Abkühlen liegt eine TMP/AP63-PTFE-Dispersion vor, die sich beim Stehen stärker verdichtet und nach ca. 1 Woche eine erste Sedimentation zeigt. Im VKA-Test wurde vergleichend die TMP/AP63-PTFE-Dispersion untersucht. Für die TMP/AP63-PTFE-Dispersion wurden eine Verschweißkraft von 2,7 kN und ein Verschleiß von 0,47 mm ermittelt. Im Vergleich zur TMP-PTFE-Dispersion (2,8 kN = 100 %) ist der Wert für die Verschweißkraft bei der TMP/AP63-PTFE-Dispersion ähnlich, während der Verschleiß erniedrigt wird, was auf die ungebundene Phosphat-Verbindung zurückzuführen ist.

Beispiel 1a:

Esteröl mit 10 Ma.-% PTFE mit einer Phosphit-Verbindung mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen

[0065] Analog Vergleichsbeispiel 1b werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem UltraTurax-Rührer

und einem kurzen Rückflusskühler mit Bunsenventil 135 g TMP (Esteröl: Synative ES TMP 05) und 15 g PTFE-Mikropulver (Zonyl® MP 1100) sowie 1 ml AP-240L (Duraphos® AP-240L, Diolethylhydrogenphosphit) vorgelegt und 30 min mit 5.000 U/min unter Stickstoffspülung gerührt. Anschließend wird die Mischung unter Rühren auf 130 °C erwärmt und 4 Stunden bei 130 °C mit 16.000 U/min intensiv gerührt. Nach dem Abkühlen liegt eine stabile TMP-PTFE^{AP-240L}-Dispersion vor, die sich beim Stehen leicht verdichtet, und in der kein PTFE sedimentiert. Im VKA-Test wurde vergleichend die TMP-PTFE-Dispersion aus Vergleichsbeispiel 1a mit der hergestellten TMP-PTFE^{AP-240L}-Dispersion untersucht. Für die TMP-PTFE^{AP-240L}-Dispersion wurden eine Verschweißkraft von 4,5 kN und ein Verschleiß von 0,65 mm ermittelt. Im Vergleich zur TMP-PTFE-Dispersion erhöht sich die Verschweißkraft um 60 %, während der Verschleiß nahezu konstant bleibt.

Beispiel 1b:

Esteröl mit 10 Ma.-% PTFE mit einer Phosphat-Verbindung mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen

[0066] Analog Vergleichsbeispiel 1b werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem UltraTurrax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler mit Bunsenventil 135 g TMP (Esteröl: Synative ES TMP 05) und 15 g PTFE-Mikropulver (Zonyl® MP 1100) sowie 1 ml APO-128 (Duraphose APO-128, Mischung aus Oleyldihydrogenphosphat und Diolethylhydrogenphosphat) vorgelegt und 30 min mit 5.000 U/min unter Stickstoffspülung gerührt. Anschließend wird die Mischung unter Rühren auf 130 °C erwärmt und 4 Stunden bei 130 °C mit 16.000 U/min intensiv gerührt. Nach dem Abkühlen liegt eine stabile TMP-PTFE^{AP-128}-Dispersion vor, die sich beim Stehen leicht verdichtet, und in der kein PTFE sedimentiert. Im VKA-Test wurde vergleichend die TMP-PTFE-Dispersion aus Vergleichsbeispiel 1a mit der hergestellten TMP-PTFE^{AP-128}-Dispersion untersucht. Für die TMP-PTFE^{AP-128}-Dispersion wurden eine Verschweißkraft von 4,8 kN und ein Verschleiß von 0,69 mm ermittelt. Im Vergleich zur TMP-PTFE-Dispersion erhöht sich die Verschweißkraft um ca. 70 %, während der Verschleiß nahezu konstant bleibt.

Vergleichsbeispiel 2:

PAO mit 10 Ma.-% PTFE

[0067] In einem 250 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem UltraTurrax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler mit Bunsenventil werden 135 g PAO (Öl: PAO... Polyalphaolefin/PAO-6) und 15 g PTFE-Mikropulver (Zonyl® MP 1100) vorgelegt und 30 min mit 5.000

U/min unter Stickstoffspülung gerührt. Anschließend wird die Mischung unter Rühren auf 130 °C erwärmt und 4 Stunden bei 130 °C mit 16.000 U/min intensiv gerührt. Nach dem Abkühlen liegt eine stabile PAO-PTFE-Dispersion vor, die sich beim Stehen stärker als in Vergleichsbeispiel 1 verdichtet, und in der kein PTFE sedimentiert.

[0068] Im VKA-Test wurde vergleichend das reine PAO gegen die PAO-PTFE-Dispersion gemessen. Für das reine PAO wurden eine Verschweißkraft von 1,4 kN und ein Verschleiß von 3,38 mm ermittelt. Für die PAO-PTFE-Dispersion wurden dagegen eine Verschweißkraft von 2,7 kN und ein Verschleiß von 0,65 mm ermittelt. Im Vergleich zur PAO-PTFE-Dispersion (2,7 kN = 100 %) sind die Werte beim reinen PAO für die Verschweißkraft ca. 50 % niedriger, während der Verschleiß wesentlich höher ist und mehr als das 5-Fache beträgt.

Beispiel 2:

PAO mit 10 Ma.-% PTFE mit einer Phosphit-Verbindung mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen

[0069] Analog Vergleichsbeispiel 2 werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Reinststickstoff-Begasung/Gaszuführung, einem UltraTurrax-Rührer und einem kurzen Rückflusskühler mit Bunsenventil 135 g PAO (Öl: PAO... Polyalphaolefin/PAO-6) und 15 g PTFE-Mikropulver (Zonyl® MP 1100) sowie 1 ml AP-240L (Duraphos® AP-240L, Diolethylhydrogenphosphit) vorgelegt und 30 min mit 5.000 U/min unter Stickstoffspülung gerührt. Anschließend wird die Mischung unter Rühren auf 130 °C erwärmt und 4 Stunden bei 130 °C und eine weitere Stunde bei 150 °C mit 16.000 U/min intensiv gerührt. Nach dem Abkühlen liegt eine stabile PAO-PTFE^{AP-240L}-Dispersion vor, die sich beim Stehen analog in Vergleichsbeispiel 2 verdichtet, und in der kein PTFE sedimentiert. Im VKA-Test wurde vergleichend die PAO-PTFE-Dispersion aus Vergleichsbeispiel 2 mit der hergestellten PAO-PTFE^{AP-240L}-Dispersion untersucht. Für die PAO-PTFE^{AP-240L}-Dispersion wurden eine Verschweißkraft von 3,4 kN und ein Verschleiß von 0,48 mm ermittelt. Im Vergleich zur PAO-PTFE-Dispersion erhöht sich die Verschweißkraft um ca. 25 %, während der Verschleiß erniedrigt wird.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102007055927 A1 [0002, 0002]
- DE 102011083076 A1 [0002, 0002]
- DE 10351812 A1 [0003]
- DE 10351813 A1 [0003]
- DE 102004016876 A1 [0003]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- U. Geißler et al., Angew. Makromol. Chemie, 256 (1998) 85–88 [0029]
- DIN 51 350 [0063]
- DIN 51 350 [0063]

Patentansprüche

1. Oberflächen mit Öl-PTFE-Schmierstoff, bei dem PTFE-Partikel über -COF- und/oder -COOH-Gruppen und über radikalisch gekoppelte Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Gruppen nach einer reaktiven Umsetzung unter mechanischer Beanspruchung mit der Oberfläche über koordinative Bindungen und/oder Ionenbindungen chemisch gekoppelt vorliegen.

2. Oberflächen nach Anspruch 1, bei dem PTFE-Partikel über Phosphit- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Silan-Gruppen chemisch gekoppelt vorliegen.

3. Oberflächen nach Anspruch 1, bei der als Silan-Gruppen Halogen-Silan- und/oder Alkoxy-Silan-Gruppen mit den PTFE-Partikeln chemisch gekoppelt vorliegen.

4. Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit Öl-PTFE-Schmierstoff, bei dem modifizierte PTFE-Partikel mit -COF- und -COOH-Gruppen und Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikalen in einem Öl oder einem Ölgemisch mit < 10 Ma.-%, bezogen auf die Menge an PTFE-Partikeln im Öl oder Ölgemisch, organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen unter mechanischer Beanspruchung dispergiert und nachfolgend mit der Oberfläche kontaktiert werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die PTFE-Partikel strahlenchemisch oder plasmachemisch modifiziert werden.

6. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die PTFE-Partikel unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch oder plasmachemisch modifiziert werden.

7. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem als Öle oder Ölgemische Mineralöl(e) und/oder Polyalphaolefinöl(e) und/oder Esteröl(e) und/oder Silikonöl(e) eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem als Öle oder Ölgemische Öle oder Ölgemische mit einer Konzentration an olefinisch ungesättigten Doppelbindungen von < 5 Ma.-%, vorzugsweise Öle oder Ölgemische ohne olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, eingesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem < 5 Ma.-%, vorteilhafterweise < 2 Ma.-%, bezogen auf die Menge an PTFE-Partikeln im Öl oder Ölgemisch, an organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat-

und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen eingesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem als organische olefinisch ungesättigte Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen Diolelylhydrogenphosphit, Oleylphosphonsäurediethylester, Allylphosphonsäurediethylester, Oleyldihydrogenphosphat und/oder Diolelylhydrogenphosphat, 2-Allylphenyl-dihydrogenphosphat und/oder Bis-2-allylphenylhydrogenphosphat, 2-Oleylamido-ethansulfonsäure, Oleylsulfat, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltrichlorsilan, Vinyltriethoxysilan, Oleylamidopropyltriethoxysilan, Allyloxypropyltriethoxysilan eingesetzt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die mechanische Beanspruchung durch Schereinwirkung, beispielsweise durch Rühren, Kneten oder Ultraschall, realisiert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die in einem Öl oder einem Ölgemisch mit < 5 Ma.-%, bezogen auf die Menge an PTFE-Partikeln im Öl oder Ölgemisch, an organischen olefinisch ungesättigten Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen unter mechanischer Beanspruchung dispergierten modifizierten PTFE-Partikel mit -COF- und -COOH-Gruppen und Perfluoralkyl-(peroxy-)Radikalen und mit über Radikalreaktionen gekoppelten organischen Phosphit- und/oder Phosphonat- und/oder Phosphat- und/oder Sulfonat- und/oder Sulfat- und/oder Silan-Verbindungen auf eine Oberfläche aus Metall, Kunststoff, Glas oder Keramik mittels Sprühen, Tauchen, Rakeln aufgebracht werden.

Es folgen keine Zeichnungen