



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 020 440 A1** 2009.10.29

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 020 440.4**

(22) Anmeldetag: **23.04.2008**

(43) Offenlegungstag: **29.10.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 9/04** (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

(71) Anmelder:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

Koch, Matthias, Dr., 65183 Wiesbaden, DE;

Pradella, Jens, Dr., 64285 Darmstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Reaktiv oberflächenmodifizierte Partikel**

(57) Zusammenfassung: Partikel mit einem Teilchendurchmesser von bis zu 500 nm, die mit einer inertisierten reaktiven Gruppe funktionalisiert sind und deren Inertisierung durch einen äußeren Einfluss aufgehoben werden kann.

Beschreibung

[0001] Zum Schutz von Oberflächen vor Korrosion, zur Verschleißminderung und zur Vermeidung des Fressens bei tribologisch hochbelasteten Reibpartnern kommen polymere Beschichtungen in Form von Lacken und Kunststoffschichten zum Einsatz. Je nach Anwendung enthalten diese reibungsmindernde Zusätze. Die Lebensdauer derartiger Beschichtungen ist bei tribologischer Belastung durch den Abrieb der Schicht begrenzt.

[0002] Aus dem Europäischen Patent EP-B-0 124 955 ist die Verwendung von Mischungen aus Polyolefinen mit Polytetrafluorethylen zur Steuerung der Reibungs- und Verschleißseigenschaften einer polymeren Matrix bekannt. Der Reibungskoeffizient der Polymermatrix wird durch den Zusatz erniedrigt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß Festigkeit und Härte und damit die Haltbarkeit unter Belastung, derartiger Polytetrafluorethylen-Komposite deutlich schlechter sind als die der ungefüllten Materialien.

[0003] In DE 101 60 329 ist die Verstärkung von Polyolefinen mittels Silicapartikeln beschrieben. Diese sind jedoch nur über Verschlaufungen in die Polymermatrix eingebunden und können durch scherende Belastung aus dem Matrixverbund herausgerissen werden.

[0004] DE 10 2004 033 968 beschreibt die Beimengung harter partikulärer, insbesondere nanopartikulärer Materialien zu Polybenzophenolen und ähnlichen Verbindungen zur Verbesserung der Abriebbeständigkeit. Bei bestimmten Einsatzgebieten (zum Beispiel bei hohen Flächenpressungen) kann es jedoch zum Ausbrechen der Partikel aus der Matrix kommen, was zu erhöhtem Verschleiß gegenüber ungefüllten Materialien führt.

[0005] DE 10 2006 012 467 beschreibt Nanopartikel mit reaktiven Gruppen für den Einsatz in Lacken. Die dort beschriebenen Partikel eignen sich für den Einsatz in 2K-PU-Lacken. Derartige Lacksysteme kommen bei tribologisch beanspruchten Systemen jedoch selten zum Einsatz.

[0006] Es hat sich gezeigt, daß in tribologisch beanspruchten Systemen eine kovalente Einbindung der verstärkenden Partikel in die Matrix notwendig ist. Die Festigkeit des Kompositmaterials und die abriebmindernde Wirkung der Partikel können dadurch weiter reduziert werden.

[0007] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung von agglomeratfreien, oberflächenfunktionalisierten Partikeln, die homogen eingemischt in einen Lack oder ein Polymer (Matrix), nach dem Aufbringen einer Beschichtung aus diesem Matrixmaterial, induziert durch einen äußeren

Einfluß (zum Beispiel durch Temperaturerhöhung), mit der Matrix eine kovalente Bindung eingehen.

[0008] Die Partikel der vorliegenden Erfindung haben einem Teilchendurchmesser von bis zu 500 nm und sind mit einer inertisierten reaktiven Gruppe funktionalisiert, deren Inertisierung durch mindestens einen äußeren Einfluss aufgehoben werden kann.

[0009] Das Partikelmaterial basiert besonders bevorzugt auf Oxiden bzw. Hydroxiden von Silizium, Titan, Zink, Aluminium, Cer, Cobalt, Chrom, Nickel, Eisen, Yttrium und/oder Zirkonium, die optional mit Oxiden bzw. Hydroxiden von Silizium beschichtet sein können.

[0010] Besonders bevorzugt sind die inertisierten reaktiven Gruppen blockierte Isocyanate.

[0011] Neben den blockierten Isocyanaten werden vorzugsweise amphiphile Silane zur Oberflächenfunktionalisierung verwendet.

[0012] Bevorzugt ist der äußere Einfluss eine Temperaturerhöhung.

[0013] Ferner bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung von Partikeln mit einem Teilchendurchmesser von bis zu 500 nm, umfassend die Schritte

- a) Funktionalisieren mit einer inertisierten reaktiven Gruppe und optional
- b) Aufhebung der Inertisierung durch mindestens einen äußeren Einfluss.

[0014] Bevorzugt ist auch die Verwendung der Partikel in einer Polymermatrix.

[0015] Die Polymermatrix enthält vorzugsweise zusätzlich Festschmierstoffe.

[0016] Die Partikel werden besonders bevorzugt in einem Lack, Pulverlack oder in Gleitpaaren verwendet.

[0017] Der Lack oder Pulverlack enthält vorzugsweise reaktive Hydroxy-, Amino-, Amido- oder Epoxygruppen.

[0018] Bevorzugt ist bei den Gleitpaaren mindestens eine der Oberflächen metallisch.

[0019] Besonders bevorzugt enthält der Lack, Pulverlack oder die Gleitpaare erfindungsgemäße Partikel.

[0020] Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind oberflächenmodifizierte Metalloxid-Partikel, die eine oder mehrere Oberflächenmodifikationen tragen, welche

- a) erlauben, die Partikel homogen und agglomerat-

ratfrei in der Matrix verteilen zu können und
b) eine im Lagerzustand inerte, über einen äußeren Einfluß aktivierbare reaktive Gruppe

tragen.

[0021] In den erfindungsgemäßen Metalloxid-Partikeln bedeutet Metall alle Elemente, die im Vergleich zu den Gegenionen als elektropositiver Partner auftreten können, wie die klassischen Metalle der Nebengruppen beziehungsweise die Hauptgruppenmetalle der ersten und zweiten Hauptgruppe genauso jedoch auch alle Elemente der dritten Hauptgruppe sowie Silicium, Germanium, Zinn, Blei, Phosphor, Arsen, Antimon und Bismuth. Zu den bevorzugten Metalloxiden gehören insbesondere Titan-, Zink-, Zirkon-, Cer- oder Siliciumdioxid.

[0022] Die Partikel werden der Matrix üblicherweise 0,1–25 Gew.-%, insbesondere 0,5–15 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 1–5 Gew.-% Metalloxid-Partikel beigemischt.

[0023] Für die Verwendung der Metalloxid-Partikel im Sinne der vorliegenden Erfindung hat es sich insbesondere im Hinblick auf die Abriebeigenschaften als vorteilhaft erwiesen, wenn die Partikel rund sind und keine Kanten aufweisen; d. h. im Sinne der vorliegenden Erfindung, dass die Verhältnisse der drei aufeinander senkrecht stehenden Durchmesser der Partikel im Bereich 1:2 bis 2:1 und vorzugsweise im Bereich 1,5:1–1:1,5 liegen.

[0024] Weiter ist es vorteilhaft, wenn die Partikel nicht porös sind; d. h. die Oberfläche der Partikel im Wesentlichen von deren äußerer Oberfläche gebildet wird.

[0025] Darüber hinaus ist es im Sinne der Abriebeigenschaften und der Verarbeitbarkeit vorteilhaft, wenn die Metalloxid-Partikel eine Teilchengrößenverteilung aufweisen bei der die Anteile von Partikeln mit einem Teilchendurchmesser oberhalb von 500 nm unter 0,5 Gew.-% liegen, wobei vorzugsweise die Anteile von Partikeln mit einem Teilchendurchmesser oberhalb von 100 nm unter 0,5 Gew.-% liegen und insbesondere bevorzugt die Anteile von Partikeln mit einem Teilchendurchmesser oberhalb von 50 nm unter 0,5 Gew.-% liegen.

[0026] Als Metalloxid-Partikel werden in einer Variante der vorliegenden Erfindung bevorzugt monodisperse Kerne aus Siliciumdioxid eingesetzt, die beispielsweise nach dem in US 4 911 903 beschriebenen Verfahren erhalten werden können. Die Kerne werden dabei durch hydrolytische Polykondensation von Tetraalkoxysilanen in einem wäßrig-ammoniakalischen Medium hergestellt, wobei man zunächst ein Sol von Primärteilchen erzeugt und anschließend durch ein kontinuierliches, kontrolliertes Zudosieren

von Tetraalkoxysilan die erhaltenen SiO₂-Partikel auf die gewünschte Teilchengröße bringt. Mit diesem Verfahren sind monodisperse SiO₂-Kerne mit einer Standardabweichung der mittleren Teilchendurchmesser von 5% herstellbar.

[0027] Weiterhin sind als Ausgangsmaterial SiO₂-Kerne bevorzugt, die mit (Halb)Metallen oder nichtabsorbierenden Metalloxiden, wie z. B. TiO₂, ZrO₂, ZnO₂, SnO₂ oder Al₂O₃, beschichtet sind. Die Herstellung von mit Metalloxiden beschichteter SiO₂-Kerne ist beispielsweise in US 5 846 310, DE 198 42 134 und DE 199 29 109 näher beschrieben.

[0028] Als Ausgangsmaterial sind auch einsetzbar monodisperse Kerne aus Metalloxiden wie TiO₂, ZrO₂, ZnO₂, SnO₂ oder Al₂O₃ oder Metalloxidgemischen. Ihre Herstellung ist beispielsweise in EP 0 644 914 beschrieben. Weiterhin ist das Verfahren gemäß EP 0 216 278 zur Herstellung monodisperser SiO₂-Kerne ohne weiteres und mit gleichem Ergebnis auf andere Oxide übertragbar. Zu einem Gemisch aus Alkohol, Wasser und Ammoniak, dessen Temperatur mit einem Thermostaten auf 30 bis 40°C genau eingestellt wird, werden unter intensiver Durchmischung Tetraethoxysilan, Tetrabutoxytitan, Tetrapropoxyzirkon oder deren Gemische in einem Guss zugegeben und die erhaltene Mischung für weitere 20 Sekunden intensiv gerührt, wobei sich eine Suspension von monodispersen Kernen im Nanometerbereich ausbildet. Nach einer Nachreaktionszeit von 1 bis 2 Stunden werden die Kerne auf die übliche Weise, z. B. durch Zentrifugieren, abgetrennt, gewaschen und getrocknet.

[0029] Die Oberflächenfunktionalisierung besteht zu 1–80%, bevorzugt zu 1–50%, besonders bevorzugt zu 2–20% aus amphiphilen Silanen, wie sie in DE 10 2006 058 200 beschrieben sind. Dadurch wird die Agglomeration der Partikel während des Funktionalisierungsprozesses, ihrer Verarbeitung und beim Aufbringen der Schicht verhindert.

[0030] Bevorzugt handelt es sich bei diesen Silanen um Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei

- X abspaltbare organische Gruppe, bevorzugt einen Alkoxyrest mit einer Gruppe R" mit 1-8 C-Atomen,
- S_p entweder O oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-18 C-Atomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-18 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-18 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Alkylgrup-

- pen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann,
- A_{hp} einen hydrophilen Block und
 - B_{hb} einen hydrophoben Block bedeutet und
 - wobei mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe an A_{hp} und/oder B_{hb} gebunden vorliegt.

[0031] Weiterhin enthält die Oberflächenmodifikation Isocyanatgruppen, die durch ein Blockierungsreagenz inert gemacht worden sind. Bevorzugt handelt es sich um thermisch deblockierende Gruppen. Derartige Oberflächenmodifikatoren sind aus DE 197 15 426 bekannt.

[0032] Demgegenüber haben sich jedoch für die erfindungsgemäße Verwendung solche der allgemeinen Formel:

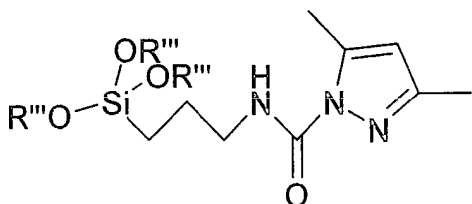


[0033] Wobei

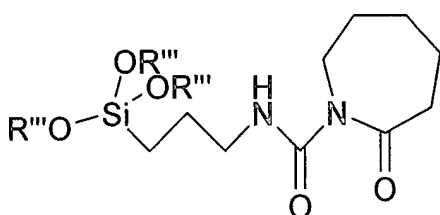
- X für eine abspaltbare, unterhalb 130°C gegenüber Isocyanaten inerte organische Gruppe, bevorzugt einen Alkoxyrest mit einer Gruppe R'' mit 1-8 C-Atomen,
- R für einen aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit der Anzahl
- b für eine Anzahl von 0 bis 2,
- R' für einen zweibindigen, aliphatischen oder aromatischen Rest mit 3-24 Kohlenstoffatomen und
- R'' für organische lineare oder cyclische Gruppe, die Heteroatome und Aromaten enthalten kann

stehen, als besonders vorteilhaft erwiesen.

[0034] Besonders bevorzugt handelt es sich bei X um Ethoxy oder Methoxy, bei R' um eine lineare Kette mit drei Kohlenstoffatomen und bei R'' um Dimethylpyrazol handelt, daraus ergibt sich die Struktur:



oder bei R'' um epsilon-Caprolactam handelt, woraus sich die Struktur



ergibt.

[0035] Wie oben ausgeführt, eignen sich Kompositmaterialien; welche die erfindungsgemäßen Partikel enthalten als Werkstoffe und Beschichtungen zum Einsatz in Gleitpaaren, insbesondere Kugellagern, Wälzlagern, Gleitlagern, Gliederketten und Getriebezahnrädern sowie entsprechende Produkte.

[0036] Insbesondere eignen sich die Kompositmaterialien für Gleitpaare bei denen ein Gleitpartner aus metallischen, polymeren und/oder keramischen Werkstoffen besteht, wobei mindestens einer der Gleitpartner eine Beschichtung, welche die erfindungsgemäßen Partikel enthält, aufweist. Gleitpaare zur technischen Verwendung können dabei alle bekannten Ausführungsformen annehmen. Bevorzugt sind hier zu nennen:

- Gleitlager,
- Wälzlager,
- Kugellager, wobei insbesondere bevorzugt die Hülse aus dem polymerbasierten Werkstoff bestehen kann,
- Gliederketten und
- Getriebezahnräder.

[0037] Der Verschleiß zwischen den Gleitpartnern kann durch die gleichzeitige Verwendung der erfindungsgemäßen Partikel sowie geeigneten Festschmierstoffen erreicht werden. Die Verwendung von Festschmierstoffen ist Stand der Technik, die Auswahl kann der Fachmann nach den Rahmenbedingungen der Anwendung treffen.

[0038] Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern ohne sie einzuschränken.

Beispiel 1: Herstellung des amphiphilen Silanes

[0039] Unter Inertgasatmosphäre werden 4,00 ml Diethylglycolmono-n-hexylether und 4,90 ml 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan in 6,00 ml getrockneten Toluol zusammengegeben und 7 h auf 90°C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch verfolgt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Toluol am Rotationsverdampfer entfernt.

Beispiel 2a: Herstellung des blockierten reaktiven Oberflächenmodifikators I

[0040] Unter Inertgasatmosphäre werden 5,06 g Dimethylpyrazol und 12,86 g 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan in 20,00 ml getrockneten Toluol zusammengegeben und 7 h auf 90°C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch verfolgt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Toluol am Rotationsverdampfer entfernt.

Beispiel 2b: Herstellung des blockierten reaktiven
Oberflächenmodifikations II:

[0041] Unter Inertgasatmosphäre werden 28,29 g epsilon-Caprolactam und 61,84 g 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan in 113,00 ml getrockneten Toluol zusammengegeben und 20 h auf 90°C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch verfolgt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Toluol am Rotationsverdampfer entfernt.

Beispiel 3: Herstellung funktionalisierter Partikel

[0042] 66,67 g 30%iges SiO₂-Sol werden mit 133,33 g Wasser auf 10% verdünnt. Dazu werden 5 g des Silans aus Beispiel 2a und 1 g des Silans aus Beispiel 1 gegeben. Das Gemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 80,00 g 1-Methyl-2-pyrrolidon dazugegeben. Bei 30°C wird das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt.

Beispiel 4: Lackformulierung mit Nanopartikeln und
Applikation

[0043] Zu 100 g Molykote(R) 7409 der Firma Dow-Corning werden 28,5 g der Partikelsuspension aus Beispiel 3 zugegeben. Die erhaltene Mischung wird auf phosphatierte Stahlkörper (100Cr6) aufgespritzt und für 120 min bei 150°C, danach für 30 min bei 220°C eingebrannt.

Vergleichsbeispiel (Beispiel 5): Lack ohne Nanopartikel

[0044] Zu 100 g Molykote(R) 7409 der Firma Dow-Corning werden 22,8 g 1-Methyl-2-pyrrolidon zugegeben. Die erhaltene Mischung wird auf phosphatierte Stahlkörper (100Cr6) aufgespritzt und für 120 min bei 150°C, danach für 30 min bei 220°C eingebrannt.

Testung:

[0045] Die beiden Stahlkörper aus den Beispielen 4 und 5 werden einem Verschleißtest nach DIN 51834-8 unterzogen (Linienkontakt, Flächenpressung 100 MPa). Hierbei zeigt der Probenkörper aus Beispiel 4 gegenüber dem Vergleichsbeispiel (5) einen um 68% geringeren Verschleiß. Daraus resultiert eine entsprechend längere Lebensdauer der Beschichtung.

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

- EP 0124955 B [\[0002\]](#)
- DE 10160329 [\[0003\]](#)
- DE 102004033968 [\[0004\]](#)
- DE 102006012467 [\[0005\]](#)
- US 4911903 [\[0026\]](#)
- US 5846310 [\[0027\]](#)
- DE 19842134 [\[0027\]](#)
- DE 19929109 [\[0027\]](#)
- EP 0644914 [\[0028\]](#)
- EP 0216278 [\[0028\]](#)
- DE 102006058200 [\[0029\]](#)
- DE 19715426 [\[0031\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN 51834-8 [\[0045\]](#)

Patentansprüche

1. Partikel mit einem Teilchendurchmesser von bis zu 500 nm, die mit einer inertisierten reaktiven Gruppe funktionalisiert sind und deren Inertisierung durch mindestens einen äußeren Einfluss aufgehoben werden kann.

2. Partikel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Partikelmaterial auf Oxiden bzw. Hydroxiden von Silizium, Titan, Zink, Aluminium, Cer, Cobalt, Chrom, Nickel, Eisen, Yttrium und/oder Zirkonium basiert, die optional mit Oxiden bzw. Hydroxiden von Silizium beschichtet sein können.

3. Partikel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die inertisierten reaktiven Gruppen blockierte Isocyanate sind.

4. Partikel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass neben den blockierten Isocyanaten amphiphile Silane zur Oberflächenfunktionalisierung verwendet werden.

5. Partikel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der äußere Einfluss eine Temperaturerhöhung ist.

6. Verfahren zur Herstellung von Partikeln mit einem Teilchendurchmesser von bis zu 500 nm, umfassend die Schritte

- a) Funktionalisieren mit einer inertisierten reaktiven Gruppe und optional
- b) Aufhebung der Inertisierung durch mindestens einen äußeren Einfluss.

7. Verwendung der Partikel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 in einer Polymermatrix.

8. Verwendung der Partikel gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermatrix zusätzlich Festschmierstoffe enthält.

9. Verwendung der Partikel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 in einem Lack, Pulverlack oder in Gleitpaaren.

10. Verwendung der Partikel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Lack oder Pulverlack reaktive Hydroxy-, Amino-, Amido- oder Epoxygruppen enthält.

11. Verwendung der Partikel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass bei den Gleitpaaren mindestens eine der Oberflächen metallisch ist.

12. Verwendung der Partikel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekenn-

zeichnet, dass die Gleitpaare als Ausführungsform Gleitlager, Wälzlager, Kugellager, Gliederketten oder Getriebezahnräder sind.

13. Lack, Pulverlack oder Gleitpaare enthaltend Partikel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen