

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-535922

(P2010-535922A)

(43) 公表日 平成22年11月25日(2010.11.25)

| | | | |
|--------------------------------|--|---------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | | F I | テーマコード (参考) |
| C O 8 L 81/02 (2006.01) | | C O 8 L 81/02 | 4 J 0 0 2 |
| C O 8 L 27/12 (2006.01) | | C O 8 L 27/12 | |
| C O 8 L 27/22 (2006.01) | | C O 8 L 27/22 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

| | |
|---|--|
| (21) 出願番号 特願2010-520547 (P2010-520547) (86) (22) 出願日 平成20年8月8日 (2008.8.8) (85) 翻訳文提出日 平成22年3月12日 (2010.3.12) (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/060467 (87) 国際公開番号 W02009/021922 (87) 国際公開日 平成21年2月19日 (2009.2.19) (31) 優先権主張番号 102007038929.0 (32) 優先日 平成19年8月13日 (2007.8.13) (33) 優先権主張国 ドイツ (DE) | (71) 出願人 500525405 ライプニッツ-インスティテュート フュ ア ポリマーフォルシュング ドレスデン エーファウ Leibniz-Institut fu er Polymerforschung Dresden e. V. ドイツ連邦共和国 ドレスデン ホーエ シュトラッセ 6 Hohe Strasse 6, D-01 069 Dresden, Germany (74) 代理人 100061815 弁理士 矢野 敏雄 (74) 代理人 100094798 弁理士 山崎 利臣 最終頁に続く |
|---|--|

(54) 【発明の名称】 ポリフェニレンスルフィド (ペル) フルオロポリマー材料ならびにその製造方法および使用

(57) 【要約】

本発明は、化学分野に関し、かつたたとえば減摩材料として使用することができるポリフェニレンスルフィド (ペル) フルオロポリマー材料に関する。本発明の課題は、改善された減摩特性を有するポリフェニレンスルフィド (ペル) フルオロポリマー材料を提供することである。この課題は、ポリフェニレンスルフィドポリマーマトリックス (PPS ポリマーマトリックス) と、該マトリックス中に (多) 分散性に分散され、化学的なカップリングを介して PPS ポリマーマトリックスに結合して存在している、変性された (ペル) フルオロポリマー粒子とからなるポリフェニレンスルフィド (ペル) フルオロポリマー材料により解決される。前記課題はさらに、チオール基および/またはチオレート基を有するポリフェニレンスルフィド (PPS) を、1 もしくは複数の変性された (ペル) フルオロポリマー (マイクロ/ナノ) 粉末と、1 もしくは複数の工程で溶融物中で反応性に配合する方法によって解決される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶融変性により製造された、ポリフェニレンスルフィドポリマーマトリックス（PPS ポリマーマトリックス）と、該マトリックス中に（多）分散性に分散した、変性された（ペル）フルオロポリマーとからなる材料からなるポリフェニレンスルフィド（ペル）フルオロポリマー材料であって、（ペル）フルオロポリマーの変性は官能基により行われており、かつ変性された（ペル）フルオロポリマー粒子は化学的カップリングによって PPS ポリマーマトリックスと結合して存在しており、該化学的カップリングは、溶融変性の間に（ペル）フルオロポリマーの既に存在する官能性の反応性基と、および / または溶融変性の間に生じる、（ペル）フルオロポリマーの持続性の（寿命の長い）ペルフルオロカーボン（ペルオキシ）ラジカルからなる官能性の基との、および / または溶融変性の間に生じる（ペル）フルオロポリマーの官能性の反応性基もしくは活性の基との反応によって行われている、ポリフェニレンスルフィド（ペル）フルオロポリマー材料。

10

【請求項 2】

（ペル）フルオロポリマーが、チオエーテル結合および / またはチオエステル結合によって PPS ポリマーマトリックスと化学的にカップリングして存在している、請求項 1 記載の材料。

【請求項 3】

PPS マトリックスとして、線状および / または分枝鎖状のポリマーが存在している、請求項 1 記載の材料。

20

【請求項 4】

（ペル）フルオロポリマーとして、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）および / またはポリ（テトラフルオロエチレン - コ - ヘキサフルオロプロピレン）（FEP）および / またはポリ（エチレン - コ - テトラフルオロエチレン）（ETFE）および / またはポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）および / またはポリ（テトラフルオロエチレン - コ - ペルフルオロアルキルビニルエーテル）（TF A または PF A）が存在している、請求項 1 記載の材料。

【請求項 5】

化学的にカップリングしている（ペル）フルオロポリマーが PPS ポリマーマトリックス中に微細に分散して存在し、かつ成核剤 / 種結晶形成剤として機能する、請求項 1 記載の材料。

30

【請求項 6】

ポリフェニレンスルフィド（ペル）フルオロポリマー材料の製造方法であって、チオール基および / またはチオレート基を有するポリフェニレンスルフィド（PPS）と、1 もしくは複数の変性された（ペル）フルオロポリマー（マイクロ / ナノ）粉末とを、1 もしくは複数の工程で溶融物中で反応性に配合し、その際、別の熱可塑性もしくは熱硬化性の（高機能性）ポリマーおよび / または充填剤および / または強化材および / または添加剤を添加することができる、ポリフェニレンスルフィド（ペル）フルオロポリマー材料の製造方法。

【請求項 7】

チオール基および / またはチオレート基を有するポリフェニレンスルフィド（PPS）を線状および / または分枝鎖状の形で、および / または僅かな数のチオール基および / またはチオレート基を有する PPS ポリマーとして、チオール基および / またはチオレート基の含有率の高い PPS ポリマーに対して 99 : 1 ~ 1 : 99 の比率で、および / または PPS 鎖末端にチオール基 1 % 以下を有する僅かな割合のチオール基および / またはチオレート基を有する PPS ポリマーとして、または PPS 酸末端にチオール基を 1 % より多く有するチオール基および / またはチオレート基の高い割合を有する PPS ポリマーとして使用する、請求項 6 記載の方法。

40

【請求項 8】

オレフィン性不飽和基を有する、および / またはカルボン酸基および / またはカルボキ

50

シレートおよび／またはカルボン酸ハロゲン化物基を、有利にはカルボン酸フッ化物基の形で有する、および／またはペルフルオロアルキレン基を有する、および／または持続性の（寿命の長い）ペルフルオロカーボン（ペルオキシ）ラジカルを有する変性された（ペル）フルオロポリマー（マイクロ／ナノ）粉末、有利には酸素の影響下で（ペル）フルオロポリマー（マイクロ／ナノ）粉末粒子を放射線化学的に変性することにより製造された（ペル）フルオロポリマー（マイクロ／ナノ）粉末を、および／または熱に不安定な官能基を有する（ペル）フルオロポリマーとして、および／またはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）および／またはポリ（テトラフルオロエチレン-コ-ヘキサフルオロプロピレン）（FEP）および／またはポリ（エチレン-コ-テトラフルオロエチレン）（ETFE）および／またはポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）および／またはポリ（テトラフルオロエチレン-コ-ペルフルオロアルキルビニルエーテル）（TFAMまたはPFA）として、および／または熱的に／熱機械的に変性された（ペル）フルオロポリマー（マイクロ／ナノ）粉末として使用し、１もしくは複数の工程で溶融物中で反応性に配合し、その際、別の熱可塑性もしくは熱硬化性の（高機能性）ポリマーおよび／または充填剤および／または強化材および／または添加剤を添加することができる、請求項６記載の方法。

10

【請求項 9】

変性された（ペル）フルオロポリマー（マイクロ／ナノ）粉末として、放射線化学的に分解された P T F E、有利には酸素の影響下で放射線化学的に分解された P T F E、および／または有利に少なくとも 20 k G y、さらに有利には少なくとも 100 k G y を用いて放射線化学的に分解され、かつ変性された P T F E を使用する、請求項 6 記載の方法。

20

【請求項 10】

P P S ポリマーに対して、変性された（ペル）フルオロポリマー（マイクロ／ナノ）粉末粒子を 1 ~ 99 質量％、有利には 5 ~ 50 質量％、さらに有利には 10 ~ 30 質量％使用する、請求項 6 記載の方法。

【請求項 11】

別の熱可塑性もしくは熱硬化性の（高機能性）ポリマーおよび／または充填剤および／または強化材を、反応性の配合の前に、または配合の間に、または配合の後に添加する、請求項 6 記載の方法。

【請求項 12】

反応性の配合を、溶融混合機中で、および／または混練機および／または二軸スクリュ-押出機もしくは多軸スクリュ-押出機中で、および／または遊星型ローラー押出機中で実施する、請求項 6 記載の方法。

30

【請求項 13】

反応性の配合を、少なくとも P P S 材料および／または（ペル）フルオロポリマー材料の溶融温度で、または溶融温度を上回る温度で実施する、請求項 6 記載の方法。

【請求項 14】

反応性の配合の間に、および／または配合の後に、さらに反応を実施する、請求項 6 記載の方法。

【請求項 15】

配合の間に、変性された（ペル）フルオロポリマー（マイクロ／ナノ）粉末を 1 もしくは複数の供給箇所です融融物に添加する、請求項 6 記載の方法。

40

【請求項 16】

変性された（ペル）フルオロポリマー（マイクロ／ナノ）粉末を、変性されていない（ペル）フルオロポリマーおよび変性された（ペル）フルオロポリマーからなる混合物として使用する、請求項 6 記載の方法。

【請求項 17】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の、および請求項 6 から 16 までのいずれか 1 項記載の方法により製造されたポリフェニレンスルフィド（ペル）フルオロポリマー材料の、コンパクト材料として、および／または滑り軸受けもしくは支承の、および／または

50

疎油性および／または疎水性の、もしくは疎油性および／または疎水性を備えた部材もしくはコンパクト材料における、および／または成形部材における添加剤／成分として、および／または（潤滑）膜における表面変性成分として、および／またはブレンド成分として、および／または添加剤として、有利には熱可塑性樹脂溶融物への、および／または反応性材料への、および／または分散液への更なる加工のための添加剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学分野に関し、かつたたとえば滑り軸受け、歯車のための、たとえば減摩材料として、または航空機および宇宙航空学における、自動車分野における、たとえば連結部におけるボールベアリングのため、ならびに高い要求を（たとえばボールベアリングの輪軸として）有する部材および減摩性が必要とされるスポーツ用品の滑走面における技術における、摩擦学的に要求の高い材料として使用することができるポリフェニレンスルフィド（ペル）フルオロポリマー材料、およびその製造方法に関する。

10

【0002】

高機能性材料としてのポリフェニレンスルフィド（PPS）は、市場では種々の充填剤および強化材によって変性されて提供される。充填剤および強化材が添加されたPPSは、従来技術によればこれらの充填剤および強化材がPPSポリマーマトリックス中で物理的に含まれている。

【0003】

20

特別な減摩特性を有する材料には、たとえばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）およびFEPのような（ペル）フルオロポリマーが挙げられる。

【0004】

PTFEを変性するための公知の方法では、PTFEの化学的な活性化は、（１）液体アンモニア中、ナトリウムアミドを用いて、および（２）非プロトン性の不活性溶剤中、有機金属化合物を用いて行われる。これらの変性によって、反応性に、または吸着力のみによって改善された界面相互作用を達成することができる。

【0005】

さらに方法としては、（ペル）フルオロポリマーの、たとえば（空気）酸素のような物質の非存在下または存在下で放射線化学的な変性、および／または（ペル）フルオロポリマーのプラズマ化学的な変性、ならびにPTFEの熱機械的な分解が公知である（A. Heeger等、Technologie der Strahlenchemie an Polymeren（ポリマーにおける放射線化学技術）、Akademie-Verlag Berlin、1990年、PTFE-Mikropulver TF9205、Dyneon）。

30

【0006】

さらに、モノマーのグラフトまたはポリマーとのカップリングによるPTFE粒子の変性または機能化が公知である（US 5, 576, 106、DE 19823609 A1、DE 10351813 A1、DE 10351814 A1）。熱可塑性の（更なる）加工（たとえば押し出しによる）の間の、またはPPSの成形の際の溶融温度は、300 を上回るので、グラフトされた脂肪族の官能基を有する公知のPTFE変性材料および／またはポリマーは、これらの脂肪族化合物の熱安定性が低いことが公知であるため、溶融加工条件下でのPPSとのカップリングのために使用することはできない。

40

【0007】

本発明の範囲での、化学的なカップリングと理解されるべきPTFEとPPSとの相容性は、これまで記載されていない。

【0008】

本発明の課題は、改善された減摩特性を有するポリフェニレンスルフィド（ペル）フルオロポリマー材料、および簡単かつ安価なその製造方法およびその使用を提供することである。

50

【 0 0 0 9 】

前記課題は特許請求の範囲に記載されている発明により解決される。有利な実施態様は、従属請求項の対象である。

【 0 0 1 0 】

本発明によるポリフェニレンスルフィド（ペル）フルオロポリマー材料は、溶融変性により製造された、ポリフェニレンスルフィドポリマーマトリックス（PPSポリマーマトリックス）と、該マトリックス中に（多）分散性に分散した、変性された（ペル）フルオロポリマーとからなる材料からなるポリフェニレンスルフィド（ペル）フルオロポリマー材料であって、（ペル）フルオロポリマーの変性は官能基により行われており、かつ変性された（ペル）フルオロポリマー粒子は化学的カップリングによってPPSポリマーマトリックスと結合して存在しており、該化学的カップリングは、溶融変性の間に、（ペル）フルオロポリマーの既に存在する官能性の反応性基と、および／または溶融変性の間に生じる、（ペル）フルオロポリマーの持続性の（寿命の長い）ペルフルオロカーボン（ペルオキシ）ラジカルからなる官能性の基と、および／または溶融変性の間に生じる、（ペル）フルオロポリマーの官能性の反応性もしくは活性の基との反応によって行われている。

10

【 0 0 1 1 】

有利には（ペル）フルオロポリマーが、チオエーテル結合および／またはチオエステル結合によってPPSポリマーマトリックスと化学的にカップリングして存在している。

【 0 0 1 2 】

同様に有利には、PPSマトリックスとして、線状および／または分枝鎖状のポリマーが存在している。

20

【 0 0 1 3 】

さらに有利には、（ペル）フルオロポリマーとして、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）および／またはポリ（テトラフルオロエチレン - コ - ヘキサフルオロプロピレン）（FEP）および／またはポリ（エチレン - コ - テトラフルオロエチレン）（ETFE）および／またはポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）および／またはポリ（テトラフルオロエチレン - コ - ペルフルオロアルキルビニルエーテル）（TFEAまたはPFA）が存在している。

【 0 0 1 4 】

そして、成核剤／種結晶形成剤として機能する、化学的にカップリングしている（ペル）フルオロポリマーがPPSポリマーマトリックス中に微細に分散して存在していることも有利である。

30

【 0 0 1 5 】

本発明によるポリフェニレンスルフィド（ペル）フルオロポリマー材料の製造方法では、チオール基および／またはチオレート基を有するポリフェニレンスルフィド（PPS）と、1もしくは複数の工程で溶融物中で1もしくは複数の変性された（ペル）フルオロポリマー（マイクロ／ナノ）粉末とを反応性に配合し、その際、別の熱可塑性もしくは熱硬化性の（高機能性）ポリマーおよび／または充填剤および／または強化材および／または添加剤を添加することができる。

【 0 0 1 6 】

有利にはオレフィン性不飽和基を有する、および／またはカルボン酸基および／またはカルボキシレートおよび／またはカルボン酸ハロゲン化物基を有する変性された（ペル）フルオロポリマー粉末を使用し、さらに有利にはペルフルオロアルキレン基を有するか、又はカルボン酸ハロゲン化物基をカルボン酸フッ化物基の形で有する変性された（ペル）フルオロポリマー粉末を使用する。

40

【 0 0 1 7 】

同様に有利には、持続性の（寿命の長い）ペルフルオロカーボン（ペルオキシ）ラジカルを有する変性された（ペル）フルオロポリマー粉末を使用し、さらに有利には、（ペル）フルオロポリマー（マイクロ／ナノ）粉末粒子を放射線化学的に変性することにより製造され、持続性の（寿命の長い）ペルフルオロカーボン（ペルオキシ）ラジカルを有する

50

変性された（ペル）フルオロポリマー粉末を使用する。

【0018】

さらに有利には、熱に不安定な官能基を有する（ペル）フルオロポリマーを使用する。

【0019】

そして、変性された（ペル）フルオロポリマー（マイクロ／ナノ）粉末としてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）および／またはポリ（テトラフルオロエチレン－コ－ヘキサフルオロプロピレン）（FEP）および／またはポリ（エチレン－コ－テトラフルオロエチレン）（ETFE）および／またはポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）および／またはポリ（テトラフルオロエチレン－コ－ペルフルオロアルキルビニルエーテル）（TFAMまたはPFA）を使用することも有利であり、その際、さらに有利には、変性された（ペル）フルオロポリマー（マイクロ／ナノ）粉末として、放射線化学的に分解されたPTFEを使用し、さらに有利には、酸素の影響下で放射線化学的に分解されたPTFEを使用する。

10

【0020】

有利には、放射線化学的に分解されたPTFEとして、少なくとも20kGy、さらに有利には少なくとも100kGyを用いて放射線化学的に分解され、かつ変性されたPTFEを使用する。

【0021】

変性された（ペル）フルオロポリマー（マイクロ／ナノ）粉末として、熱的に／熱機械的に変性された（ペル）フルオロポリマー（マイクロ／ナノ）粉末粒子を使用する場合も有利である。

20

【0022】

同様に、線状および／または分枝鎖状の形の反応性チオール基および／またはチオレート基を有するPPSを使用する場合も有利である。

【0023】

さらに、チオール基および／またはチオレート基の数が少ないPPSポリマーを、チオール基および／またはチオレート基の含有率が高いPPSポリマーに対して99：1～1：99の比率で使用する場合に有利である。

【0024】

チオール基および／またはチオレート基の割合が少ないPPSポリマーとして、PPS鎖末端におけるチオール基が1％以下のPPSポリマーを使用する場合にも有利である。

30

【0025】

チオール基および／またはチオレート基の割合が高いPPSポリマーとして、PPS鎖末端におけるチオール基が1％を上回るPPSポリマーを使用する場合も有利である。

【0026】

同様に、PPSポリマーに対して、変性された（ペル）フルオロポリマー（マイクロ／ナノ）粉末粒子を1～99質量％、有利には5～50質量％、さらに有利には10～30質量％使用する場合も有利である。

【0027】

さらに、別の熱可塑性もしくは熱硬化性の（高機能性）ポリマーおよび／または充填剤および／または強化材を、反応性の配合の前に、または配合の間に、または配合の後に添加する場合も有利である。

40

【0028】

そして反応性の配合を、溶融混合機中で、および／または混練機および／または二軸スクリュウ押出機もしくは多軸スクリュウ押出機中で、および／または遊星型ローラー押出機中で実施する場合も有利である。

【0029】

反応性の配合を、少なくともPPS材料の溶融温度で、または溶融温度を上回る温度で実施する場合も有利である。

【0030】

50

反応性の配合を、少なくとも（ペル）フルオロポリマー材料の溶融温度で、または溶融温度を上回る溶融加工温度で実施する場合も有利である。

【 0 0 3 1 】

反応性の配合の間に、および / または配合の後に、さらに反応を実施する場合も有利である。

【 0 0 3 2 】

同様に有利には、配合の間に、変性された（ペル）フルオロポリマー（マイクロ / ナノ）粉末を、１もしくは複数の供給箇所では溶融物に添加する。

【 0 0 3 3 】

さらに、変性された（ペル）フルオロポリマー（マイクロ / ナノ）粉末を、変性されていない（ペル）フルオロポリマーおよび変性された（ペル）フルオロポリマーからなる混合物として使用する場合に有利である。

10

【 0 0 3 4 】

本発明によるポリフェニレンスルフィド（ペル）フルオロポリマー材料の使用は、コンパクト材料として、および / または滑り軸受けの、および / または疎油性および / または疎水性の、もしくは疎油性および / または疎水性を備えた部材もしくはコンパクト材料における、および / または成形部材における添加剤 / 成分として、および / または（潤滑）膜における表面変性成分として、または被覆として、および / または（潤滑）膜として、および / またはブレンド成分として、および / または添加剤として行う。

【 0 0 3 5 】

有利にはポリフェニレンスルフィド（ペル）フルオロポリマー材料を、熱可塑性樹脂溶融物への、および / または反応性材料への、および / または分散液への更なる加工のために使用する。

20

【 0 0 3 6 】

本発明により、溶融物中での反応性の反応によって P P S マトリックス成分中で安定した加工形態および微細に分散した（ペル）フルオロポリマー成分を有する化学的にカップリングされたポリフェニレンスルフィド（ペル）フルオロポリマー材料を提供することが可能であり、これは、P T F E に匹敵するすべり摩擦値を有し、かつ低い摩擦率を有する部材に加工することができる。このことによってこのような部材は長い耐用寿命を有する。

30

【 0 0 3 7 】

P P S および（ペル）フルオロポリマーからなる本発明によるコンパウンドは、たとえば溶融混合機中での反応性の反応によって得られる。その後、変性された（ペル）フルオロポリマー成分は、P P S マトリックス中に均質に分散して存在しているのみでなく、化学的なカップリングによって P P S マトリックス成分と相容性となっている、つまり化学的にカップリングされている。このことによって、本発明による材料の有利な特性が生じる。化学的なカップリングに関する証明は、結合されていない P P S マトリックス成分を、不溶性の（ペル）フルオロポリマー成分から分離することによって行われ、これにより本発明によれば、純粋な（ペル）フルオロポリマーはもはや得られず、表面において化学的にカップリングし、かつ分離工程後に変性された P P S ポリマー鎖を有する（ペル）フルオロポリマー生成物が得られる。

40

【 0 0 3 8 】

P P S マトリックス材料と、変性された（ペル）フルオロポリマー（マイクロ / ナノ）粉末との加工によって、均質に分散されたコンパウンドが直接製造可能であり、該コンパウンド中ではこれまで知られていなかった、（ペル）フルオロポリマー成分が、不溶性の、かつ非相容性の第二の成分としてのみ含まれて存在している。（ペル）フルオロポリマー成分は、本発明によれば単に、P P S マトリックスポリマーとの直接的な相互作用において共有結合した P P S ポリマー鎖を介して存在しており、このことによって均質な分散および安定した加工形態が達成される。機械的力、たとえばすべり摩擦条件下での機械的力によって、（ペル）フルオロポリマー粒子は、P P S ポリマー鎖を介した化学結合に基

50

づいて、物理的な混合および含有状態とは異なって、もはやマトリックス材料から分離することはない。

【0039】

カップリング反応へ本質的に影響を与えるのは、PPSおよび（ペル）フルオロポリマー（マイクロ／ナノ）粉末における反応性基の濃度以外に、溶融加工条件でもある。というのは、反応性基は、直接接触した場合にのみ相互に反応することができるからである。従って、反応成分のできる限り良好な混合を実施すべきである。

【0040】

PPSにおける反応性基は、線状または分枝鎖状のPPSポリマーのチオール基および／またはチオレート基であり、これらの基は有利には末端基として存在している。（ペル）フルオロポリマー中の反応性基は、オレフィン性不飽和二重結合であり、該二重結合がPPS中のチオール基および／またはチオレート基と付加反応することができる。さらに、溶融物中での反応性の反応の間に、溶融加工条件を調整して、脱離／脱離反応によってこれらの反応性のオレフィン性二重結合を（ペル）フルオロポリマー成分中に形成することができる。このために、ハロゲン化水素および有利にはフッ化水素を分離する、および／または存在するカルボン酸基を反応させて、CO₂が分離され、かつ同時に、または引き続きフッ化水素が脱離して、いわゆるインサイチューでの反応性カップリング中心が形成される。

10

【0041】

もう1つのカップリング反応は、たとえば酸素の存在下での電子線および／または線を用いた放射線変性の間に生じる（ペル）フルオロポリマーにおけるカルボニルフッ化物基と、PPSにおけるチオール基および／またはチオレート基との反応である。もう一つの可能性は、溶融物中／溶融加工条件下での、（ペル）フルオロポリマー中の持続性の／寿命の長いペルフルオロ（ペルオキシ）ラジカル中心の、反応性のカップリング基への変換であり、この場合、これらのラジカルも直接にPPSと反応してカップリング反応することができることを排除することができない。

20

【0042】

このような（ペル）フルオロポリマー中の持続性の／寿命の長いペルフルオロ（ペルオキシ）ラジカル中心は、（ペル）フルオロポリマーの重合反応の間に生じるか、またはさらに（ペル）フルオロポリマーの放射線化学的および／またはプラズマ化学的な変性によって発生させることもできる。

30

【0043】

総じて、本発明によるポリフェニレンスルフィド（ペル）フルオロポリマー材料の場合、（ペル）フルオロポリマー粒子は、化学的な結合によってPPSマトリックスと相容性となっている。

【0044】

本発明によるポリフェニレンスルフィド（ペル）フルオロポリマー材料を製造する際に、つまり（ペル）フルオロポリマー粒子とポリフェニレンスルフィドとの溶融加工の間に、相応して大きなせん断によって、出発材料の分散および混合が行われるので、（ペル）フルオロポリマー粒子中の、大部分が（ペル）フルオロポリマー鎖によって立体的に遮断されている官能基が露出される。このような措置によって、（ペル）フルオロポリマーの既に存在していた、および／または生じた官能基、および／または持続性の（寿命の長い）ペルフルオロカーボン（ペルオキシ）ラジカルは、ポリフェニレンスルフィドの官能基と直接に接触する。相互に直接に接触した場合にのみ、（ペル）フルオロポリマー（粒子）とポリフェニレンスルフィドとの化学結合／カップリングが行われうる。

40

【0045】

（ペル）フルオロポリマー（マイクロ／ナノ）粉末は、PPS成分と一緒に溶融するか、またはPPS溶融物に直接添加することができる。本発明による材料は意外にも、溶融反応中で直接に生じ、その際、有利にはさらに加工可能な材料が直接に得られる。

【0046】

50

溶融物中での反応は、PPS加工温度で実施される。本発明による材料を製造するために、すべてのPPS材料を純粋な形で、および/または充填された、および/または強化された形で使用することができる。同様に別のポリマーを添加することができる。これらの材料は、出発混合物として使用し、および/または溶融加工の間に、および/またはその後の工程で、たとえばブレンド形成で添加することができる。製造法は、1もしくは複数の工程による方法で行うことができる。

【0047】

製造された材料は、コンパクト材料として、および/または滑り軸受けもしくは支承の、および/または疎油性および/または疎水性の、もしくは疎油性および/または疎水性を備えた部材の、もしくはコンパクト材料の、および/または成形部材における添加剤/成分として、および/またはたとえば潤滑フィルムもしくはシートにおける表面変性成分として、および/または被覆として、および/またはブレンド成分として、および/またはたとえば潤滑塗料における添加剤として適用することができる。

10

【0048】

以下ではいくつかの実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

【0049】

例 1

二軸スクリュウ押出機 ZSK 30 (Werner & Pfleiderer) 中のホッパーに、PPS (Fortron、Ticona) X kg/h および PTFE (第 1 表を参照) Y kg/h を供給する。二軸スクリュウ押出機を以下に記載する温度プロファイルおよび 200 回転/分の回転数で運転する。溶融物ストランドを水浴冷却した後に造粒する。

20

【0050】

得られた材料を射出成形によりさらに、半製品および試験体へと加工し、これらから試験体を製造し、該試験体を用いて以下の特性を測定した。

【0051】

第 1 表: PPS + PTFE - c g 材料を製造するためのパラメータ

ZSK - 30 - 41 L / D

加工温度: 290 - 330 - 330 - 330 - 300 - 280 - D: 270

回転数: 200 rpm

30

処理量: 材料 (PPS、そのまま、Fortron、Ticona) 8 kg/h、表を参照のこと

2 × 脱気 / 脱ガス、造粒ノズル、水浴冷却、造粒装置

【表 1】

| 試験 | 材料 | X kg/h PPS (そのまま, Ticona) | Y kg/h PTFE |
|-------|----------------------|---------------------------------|--|
| PPS 1 | PPS+20TF2025(500)-cg | 6,4 kg/h PPS Fortron 0205 P4 | 1,6 kg/h TF2025 (500kGy の 電子線照射) |
| PPS 2 | PPS+30TF2025(500)-cg | 5,6 kg/h PPS Fortron 0205 P4 | 2,4 kg/h TF2025 (500kGy の 電子線照射) |
| PPS 3 | PPS+20TF9205-cg | 6,4 kg/h PPS Fortron 0205 P4 | 1,6 kg/h TF9205 |

10

c g . . . 化学的にカップリング / コンパクト化

T F 2 0 2 5 および T F 9 2 0 5 . . . 製造元 D y n e o n

20

【 0 0 5 2 】

物理試験からの材料特性値は、第 2 表に記載されている。製造された材料は、「軟質の」 P T F E を 2 0 ~ 3 0 質量 % の範囲で添加したにもかかわらず、弾性率の値はわずかに低下したのみである。引っ張り強さに関する値も同様である。意外であるのは、衝撃強さおよびノッチ付き衝撃強さに関する値である。化学的カップリング / コンパクト化により、P T F E は異物としてではなく、1 種の耐衝撃性改良剤として作用する。

【 0 0 5 3 】

第 2 表 : P P S 材料もしくは P P S + P T F E - c g 材料の機械的特性値

(試験体の製造の約 2 4 0 時間後に試験)

30

【表 2】

| 試験 | 材料 | E_t [GPa] | σ_M [MPa] | ε_M [%] | σ_B [MPa] | ε_B [%] | a_{cU} [kJ/m ²] | a_{cA} [kJ/m ²] |
|-------|--------------------------|----------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| PPS 0 | PPS 袋詰物品 (比較例) | 3,73 | 61,2 | 1,7 | 60,5 | 1,7 | 21,8 | 2,3 |
| PPS 1 | PPS+20TF2025 (500)-cg | 3,40 | 56,1 | 2,0 | 55,4 | 2,0 | 25,3 | 3,3 |
| PPS 2 | PPS+20TF2025 (500)-cg | 3,03 | 50,6 | 2,5 | 50,5 | 2,5 | 20,6 | 3,0 |
| PPS 3 | PPS+20TF9205-cg | 3,35 | 53,0 | 2,0 | 52,0 | 2,0 | 27,5 | 3,1 |

40

【 0 0 5 4 】

P P S + P T F E - c g 材料の摩擦学的特性は、P T F E に類似のすべり摩擦特性を有している。純粋な P P S に対して、P T F E 2 0 質量 % の添加の際には 2 7 ~ 3 0 %、および P T F E 3 0 質量 % の添加の場合には 1 8 ~ 2 1 % の摩耗値の低下が確認される。

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2008/060467

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L81/02 C08J3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | US 6 054 537 A (SHIMIZU TETSUO [JP] ET AL) 25 April 2000 (2000-04-25) claims 1,2 examples 1-5 Vergleichsbeispiele 1-2 beschreibt Schmelzcompounding von PPS / Fluorpolymer bei ca. 300 °C | 1-17 |
| X | EP 0 761 757 A (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 12 March 1997 (1997-03-12) claims 1-10 page 3, lines 45-52 examples 20-27, 34-36, 43-45, 58, 63-68, 76, 78, 81 beschreibt Schmelzcompounding von PPS / Fluorpolymer bei ca. 300 °C | 1-17 |

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November 2008

Date of mailing of the international search report

24/11/2008

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kositza, Matthias

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/060467

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | WO 2005/042599 A (LEIBNIZ INST FUER POLYMERFORSC [DE]; LEHMANN DIETER [DE]; KLUEPFEL BER) 12 May 2005 (2005-05-12) claims 1-20 Beispiele ----- | 1-17 |
| A | WO 2005/092938 A (LEIBNIZ INST FUER POLYMERFORSC [DE]; LEHMANN DIETER [DE]; KLUEPFEL BER) 6 October 2005 (2005-10-06) claims 1-13 Beispiele ----- | 1-17 |
| A | DE 198 23 609 A1 (INST POLYMERFORSCHUNG DRESDEN [DE]) 2 December 1999 (1999-12-02) claims 1-20 Beispiele ----- | 1-17 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/060467

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---|
| US 6054537 | A | 25-04-2000 | NONE |
| EP 0761757 | A | 12-03-1997 | DE 69605374 D1 05-01-2000 DE 69605374 T2 25-05-2000 US 6476125 B1 05-11-2002 |
| WO 2005042599 | A | 12-05-2005 | DE 10351814 A1 16-06-2005 EP 1689797 A1 16-08-2006 JP 2007510027 T 19-04-2007 |
| WO 2005092938 | A | 06-10-2005 | DE 102004016873 A1 20-10-2005 |
| DE 19823609 | A1 | 02-12-1999 | AU 4261499 A 13-12-1999 BR 9910732 A 02-10-2001 CN 1303412 A 11-07-2001 DK 1080155 T3 07-05-2007 WO 9961527 A1 02-12-1999 EP 1080155 A1 07-03-2001 ES 2281193 T3 16-09-2007 JP 2002516374 T 04-06-2002 MX PA00011657 A 27-03-2003 US 6770378 B1 03-08-2004 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/060467

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08L81/02 C08J3/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08L C08J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | US 6 054 537 A (SHIMIZU TETSUO [JP] ET AL) 25. April 2000 (2000-04-25) Ansprüche 1,2 Beispiele 1-5 Vergleichsbeispiele 1-2 beschreibt Schmelzcompounding von PPS / Fluorpolymer bei ca. 300 °C | 1-17 |
| X | EP 0 761 757 A (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 12. März 1997 (1997-03-12) Ansprüche 1-10 Seite 3, Zeilen 45-52 Beispiele 20-27, 34-36, 43-45, 58, 63-68, 76, 78, 81 beschreibt Schmelzcompounding von PPS / Fluorpolymer bei ca. 300 °C ----- -/-- | 1-17 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. November 2008

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/11/2008

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kositza, Matthias

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/060467

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|---|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | WO 2005/042599 A (LEIBNIZ INST FUER POLYMERFORSC [DE]; LEHMANN DIETER [DE]; KLUEPFEL BER) 12. Mai 2005 (2005-05-12) Ansprüche 1-20 Beispiele | 1-17 |
| A | WO 2005/092938 A (LEIBNIZ INST FUER POLYMERFORSC [DE]; LEHMANN DIETER [DE]; KLUEPFEL BER) 6. Oktober 2005 (2005-10-06) Ansprüche 1-13 Beispiele | 1-17 |
| A | DE 198 23 609 A1 (INST POLYMERFORSCHUNG DRESDEN [DE]) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) Ansprüche 1-20 Beispiele | 1-17 |

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/060467

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|---|
| US 6054537 | A | 25-04-2000 | KEINE |
| EP 0761757 | A | 12-03-1997 | DE 69605374 D1 05-01-2000 DE 69605374 T2 25-05-2000 US 6476125 B1 05-11-2002 |
| WO 2005042599 | A | 12-05-2005 | DE 10351814 A1 16-06-2005 EP 1689797 A1 16-08-2006 JP 2007510027 T 19-04-2007 |
| WO 2005092938 | A | 06-10-2005 | DE 102004016873 A1 20-10-2005 |
| DE 19823609 | A1 | 02-12-1999 | AU 4261499 A 13-12-1999 BR 9910732 A 02-10-2001 CN 1303412 A 11-07-2001 DK 1080155 T3 07-05-2007 WO 9961527 A1 02-12-1999 EP 1080155 A1 07-03-2001 ES 2281193 T3 16-09-2007 JP 2002516374 T 04-06-2002 MX PA00011657 A 27-03-2003 US 6770378 B1 03-08-2004 |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ディーター レーマン

ドイツ連邦共和国 コスヴィヒ エルザ - ブラントシュトレーム - ヴェーク 7

Fターム(参考) 4J002 BD15W BD16X BD17X CN01W FD20X GC00 GM00 GM05