

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Februar 2009 (19.02.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/021922 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08L 81/02 (2006.01) **C08J 3/00** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/060467

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. August 2008 (08.08.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 038 929.0 13. August 2007 (13.08.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **LEIBNIZ-INSTITUT FÜR POLYMER-FORSCHUNG DRESDEN E.V.** [DE/DE]; Hohe Str. 6, 01069 Dresden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LEHMANN, Dieter** [DE/DE]; Elsa-Brandström-Weg 7, 01640 Coswig (DE).

(74) Anwalt: **RAUSCHENBACH, Marion**; Bienertstr. 15, 01187 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): 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.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: POLYPHENYLENE SULFIDE (PER)FLUOROPOLYMER MATERIALS AND PROCESS FOR PREPARATION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: POLYPHENYLENSULFID-(PER-)FLUORPOLYMER-MATERIALIEN UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The present invention relates to the field of chemistry and to polyphenylene sulfide (per)fluoropolymer materials which can be used, for example, as tribological materials. It is an object of the present invention to specify polyphenylene sulfide (per)fluoropolymer materials which have improved tribological performance. The object is achieved by polyphenylene sulfide (per)fluoropolymer materials, consisting of a polyphenylene sulfide polymer matrix (PPS polymer matrix) with modified (per)fluoropolymer particles (poly)dispersed therein, which are present bonded to the PPS polymer matrix via chemical couplings. The object is additionally achieved by a process in which polyphenylene sulfide (PPS) with thiol and/or thiolate groups is reactively compounded in the melt in one or more stages with one or more modified (per)fluoropolymer (micro/nano)powders.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft Polyphenylensulfid-(Per-) Fluorpolymer-Materialien, die beispielsweise als Tribomaterialien eingesetzt werden können. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien anzugeben, die ein verbessertes tribologisches Verhalten aufweisen. Gelöst wird die Aufgabe durch Polyphenylensulfid-(Per-) Fluorpolymer-Materialien, bestehend aus einer Polyphenylensulfid-Polymer-Matrix (PPS-Polymer-Matrix) mit darin (poly-)dispers verteilten modifizierten (Per-)Fluorpolymer-Partikeln, die über chemische Kopplungen mit der PPS-Polymer-Matrix gebunden vorliegen. Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren, bei dem Polyphenylensulfid (PPS) mit Thiol-und/oder Thiolat-Gruppen mit einem oder mehreren modifizierten (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-) Pulvern ein- oder mehrstufig in Schmelze reaktiv compoundingiert werden.

WO 2009/021922 A1

Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien und Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien, die beispielsweise als Tribomaterialien für z. B. Gleitlager, Zahnräder oder als tribologisch beanspruchtes Material in der Luft- und Raumfahrt, im Automobilbereich z. B. für Kugellagerschalen in Gelenken sowie in der Technik in Bauteilen mit hohen Anforderungen (z. B. als Kugellagerkäfige) und tribologisch beanspruchte Sportartikel-Lauflächen eingesetzt werden können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Polyphenylensulfide (PPS) als Hochleistungswerkstoffe werden mit verschiedenen Füll- und Verstärkungsstoffen kommerziell modifiziert angeboten. Bei gefüllten und verstärkten PPS sind diese Füll- und Verstärkungsstoffe in der PPS-Polymermatrix nach dem Stand der Technik physikalisch eingelagert.

Zu den Werkstoffen mit besonderen tribologischen Eigenschaften zählen die (Per-)Fluorpolymere wie z. B. das Polytetrafluorethylen (PTFE) und das FEP.

In bekannten Verfahren zur Modifizierung von PTFE wird eine chemische Aktivierung von PTFE mit (1.) Natriumamid in flüssigem Ammoniak und (2.) mit metallorganischen Verbindungen in aprotischen inerten Lösungsmitteln erreicht. Über diese Modifizierungen können reaktiv oder auch nur über adsorptive Kräfte verbesserte Grenzflächenwechselwirkungen erreicht werden.

Weiterhin sind als Verfahren die strahlenchemische Modifizierung von (Per-)Fluorpolymeren in Abwesenheit oder in Gegenwart von Agenzien wie z. B. (Luft-)Sauerstoff und/oder die plasmachemische Modifizierung von (Per-)Fluorpolymeren sowie der thermomechanische Abbau von PTFE bekannt [A. Heger et al., Technologie der Strahlenchemie an Polymeren, Akademie-Verlag Berlin 1990; PTFE-Mikropulver TF9205, Dyneon].

Weiterhin ist die Modifizierung oder Funktionalisierung von PTFE-Partikeln durch Monomerpfpfung oder Kopplung mit Polymeren bekannt (US 5,576,106, DE 198 23 609 A1, DE 103 51 813 A1, DE 103 51 814 A1). Da die Schmelzetemperaturen während der thermoplastischen (Weiter-)Verarbeitung (z. B. durch Extrusion) oder bei der Formgebung von PPS bei $> 300^{\circ}\text{C}$ liegen, sind die bekannten PTFE-Modifikate mit aliphatisch gepfropften, funktionellen Gruppen und/oder Polymeren aufgrund der bekannten niedrigen thermischen Stabilität dieser aliphatischen Verbindungen für die Kopplung mit PPS unter Schmelzeverarbeitungsbedingungen nicht einsetzbar.

Eine Kompatibilisierung von PTFE mit PPS, im Rahmen dieser Erfindung soll darunter eine chemische Kopplung verstanden werden, ist bisher nicht beschrieben worden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien anzugeben, die ein verbessertes tribologisches Verhalten aufweisen und ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung.

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

Die erfindungsgemäßen Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien bestehen aus einem über Schmelzmodifizierung hergestellten Material aus einer Polyphenylensulfid-Polymer-Matrix (PPS-Polymer-Matrix) mit darin (poly-)dispers verteilten modifizierten (Per-)Fluorpolymeren, wobei die Modifizierung der (Per-)Fluorpolymere mit funktionellen Gruppen realisiert ist, und die modifizierten (Per-)Fluorpolymer-Partikel über chemische Kopplungen mit der PPS-Polymer-Matrix gebunden vorliegen, wobei die chemischen Kopplungen während der Schmelzmodifizierung durch Reaktion mit bereits vorhandenen funktionellen, reaktiven Gruppen der (Per-)Fluorpolymere und/oder mit während der Schmelzmodifizierung entstandenen funktionellen Gruppen aus persistenten (langlebigen) Perfluorcarbon-(peroxy-)Radikalen der (Per-)Fluorpolymere und/oder mit während der Schmelzmodifizierung entstandenen funktionellen (re-)aktiven Gruppen der (Per-)Fluorpolymere erfolgt sind.

Vorteilhafterweise liegen die (Per-)Fluorpolymere über Thioether- und/oder Thiolester-Bindung(en) mit der PPS-Polymer-Matrix chemisch gekoppelt vor

Ebenfalls vorteilhafterweise sind als PPS-Matrix lineare und/oder verzweigte Polymere vorhanden.

Weiterhin vorteilhafterweise sind als (Per-)Fluorpolymere Polytetrafluorethylen (PTFE) und/oder Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) und/oder Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen) (ETFE) und/oder Polychlortrifluorethylen (PCTFE) und/oder Poly(tetrafluorethylen-co-perfluoralkylvinylether) (TFA oder PFA) vorhanden.

Und auch vorteilhafterweise liegen die als Nukleierungsmittel/Kristallkeimbildner fungierenden chemisch gekoppelten (Per-)Fluorpolymere fein verteilt in der PPS-Polymer-Matrix vor.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien werden Polyphenylensulfid (PPS) mit Thiol- und/oder Thiolat-Gruppen mit einem oder mehreren modifizierten (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulvern ein- oder mehrstufig in Schmelze reaktiv compoundiert, wobei

weitere thermoplastische oder duromere (Hochleistungs-)Polymere und/oder Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe und/oder Additive zugegeben werden können.

Vorteilhafterweise werden modifizierte (Per-)Fluorpolymer-Pulver mit olefinisch ungesättigten Gruppen und/oder mit Carbonsäuregruppen und/oder Carboxylaten und/oder Carbonsäurehalogenidgruppen, noch vorteilhafterweise mit Perfluoralkylengruppen oder die Carbonsäurehalogenidgruppen in Form von Carbonsäurefluoridgruppen eingesetzt.

Ebenfalls vorteilhafterweise werden modifizierte (Per-)Fluorpolymer-Pulver mit persistenten (langlebigen) Perfluorcarbon-(peroxy-)Radikalen, noch vorteilhafterweise werden modifizierten (Per-)Fluorpolymer-Pulver mit persistenten (langlebigen) Perfluorcarbon-(peroxy-)Radikalen eingesetzt, die durch strahlenchemische Modifizierung von (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulverpartikel unter Sauerstoffeinfluss hergestellt worden sind.

Weiterhin vorteilhafterweise werden (Per-)Fluorpolymere mit thermisch instabilen, funktionellen Gruppen eingesetzt.

Und auch vorteilhafterweise werden als modifiziertes (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver Polytetrafluorethylen (PTFE) und/oder Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) und/oder Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen) (ETFE) und/oder Polychlortrifluorethylen (PCTFE) und/oder Poly(tetrafluorethylen-co-perfluoralkylvinylether) (TFA oder PFA) eingesetzt, wobei noch vorteilhafterweise als modifiziertes (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver strahlenchemisch abgebautes PTFE und noch vorteilhafterweise unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch abgebautes PTFE eingesetzt wird.

Vorteilhafterweise wird als strahlenchemisch abgebautes PTFE ein mit mindestens 20 kGy, noch vorteilhafterweise mit mindestens 100 kGy strahlenchemisch abgebautes und modifiziertes PTFE eingesetzt wird.

Vorteilhaft ist es auch, wenn als modifiziertes (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver ein thermisch/thermomechanisch modifiziertes (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulverpartikel eingesetzt wird.

Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn PPS mit reaktiven Thiol- und/oder Thiolatgruppen in linearer und/oder verzweigter Form eingesetzt wird.

Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn PPS-Polymere mit einer geringen Anzahl an Thiol- und/oder Thiolatgruppen im Verhältnis zu thiol- und/oder thiolatgruppenreichen PPS-Polymeren von 99 : 1 bis 1 : 99 eingesetzt werden.

Auch vorteilhaft ist es, wenn als PPS-Polymere mit einem geringen Anteil an Thiol- und/oder Thiolatgruppen PPS-Polymere mit $\leq 1\%$ Thiolgruppen an den PPS-Kettenenden eingesetzt werden.

Von Vorteil ist es auch, wenn als PPS-Polymere mit einem hohen Anteil an Thiol- und/oder Thiolatgruppen PPS-Polymere mit $> 1\%$ Thiolgruppen an den PPS-Kettenenden eingesetzt werden.

Ebenfalls von Vorteil ist es, wenn 1 bis 99 Ma.-%, noch vorteilhafterweise 5 bis 50 Ma.-% und nochmals vorteilhafterweise 10 bis 30 Ma.-% an modifiziertem (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulverpartikeln, bezogen auf das PPS-Polymer, eingesetzt werden.

Weiterhin von Vorteil ist es, wenn weitere thermoplastische oder duromere (Hochleistungs-)Polymere und/oder Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe vor oder während oder nach der reaktiven Compoundierung zugegeben werden.

Und auch von Vorteil ist es, wenn die reaktive Compoundierung in einem Schmelzemischer und/oder in einem Knetter und/oder einem Zwei- oder Mehrwellenextruder und/oder in einem Planetwalzenextruder durchgeführt wird.

Vorteilhaft ist es auch, wenn die reaktive Compoundierung bei Schmelzeverarbeitungstemperaturen von mindestens der oder über der Schmelzetemperatur des PPS-Materials durchgeführt wird.

Vorteilhafterweise wird die reaktive Compoundierung bei Schmelzeverarbeitungstemperaturen von mindestens der oder über der Schmelzetemperatur des (Per-)Fluorpolymer-Materials durchgeführt.

Auch vorteilhaft ist es, wenn eine weitere reaktive Umsetzung während und/oder nach der reaktiven Compoundierung durchgeführt wird.

Ebenfalls vorteilhafterweise wird das modifizierte (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver während der Compoundierung an einer oder mehreren Dosierstellen in die Schmelze zugesetzt.

Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn das modifizierte (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver als Gemisch aus unmodifizierten und modifizierten (Per-)Fluorpolymeren eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäße Verwendung von Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien erfolgt als Kompaktsubstanz und/oder als Zusatz/Bestandteil von Gleitlagern und/oder in oleophoben und/oder hydrophoben oder damit ausgerüsteten Teil- oder Kompaktmaterialien und/oder in Formteilen und/oder als Oberflächenmodifizierungskomponente in (Gleit-)Filmen oder als Beschichtung und/oder in (Gleit-)Folien und/oder als Blendkomponente und/oder als Additiv.

Vorteilhafterweise werden die Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien zur Weiterverarbeitung zu einer Thermoplastschmelze und/oder zu einer reaktiven Masse und/oder zu einer Dispersion verwendet.

Durch die vorliegende Erfindung wird es möglich, chemisch gekoppelte Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien über eine reaktive Umsetzung in Schmelze mit einer stabilen Verarbeitungsmorphologie und einer feindispersen (Per-)Fluorpolymer-Komponente in der PPS-Matrixkomponente anzugeben, welche zu

Bauteilen verarbeitet werden kann, die Gleitreibungswerten vergleichbar dem PTFE und niedrige Verschleißkoeffizienten aufweisen. Dadurch erreichen derartige Bauteile eine höhere Lebensdauer.

Die erfindungsgemäßen Compounds aus PPS und (Per-)Fluorpolymer werden durch reaktive Umsetzung in beispielsweise einem Schmelzemischer erhalten. Danach liegt die modifizierte (Per-)Fluorpolymer-Komponente nicht nur homogen verteilt in der PPS-Matrix vor, sondern sie ist mit der PPS-Matrixkomponente durch chemische Kopplung kompatibelisiert, d.h. chemisch gekoppelt. Dies führt zu den vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Materialien.

Der Nachweis über die chemische Kopplung wird über die Abtrennung der ungebundenen PPS-Matrixkomponente von der unlöslichen (Per-)Fluorpolymer-Komponente geführt, wonach erfindungsgemäß nicht mehr das reine (Per-)Fluorpolymer erhalten wird, sondern ein (Per-)Fluorpolymer-Produkt, das an der Oberfläche chemisch gekoppelte und nach dem Trennvorgang modifizierte PPS-Polymerketten aufweist.

Durch Verarbeitung der PPS-Matrixmaterialien mit dem modifizierten (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver sind homogen dispergierte Compounds direkt herstellbar, in denen nicht wie bisher bekannt, die (Per-)Fluorpolymer-Komponente nur als unlösliche und unverträgliche Zweitkomponente eingelagert vorliegt. Die (Per-)Fluorpolymer-Komponente steht erfindungsgemäß nun in direkter Wechselwirkung mit dem PPS-Matrixpolymer über kovalent gebundene PPS-Polymerketten, wodurch eine homogene Verteilung und eine stabile Verarbeitungsmorphologie erreicht werden. Über mechanische Kräfte, wie z.B. unter Gleitreibungsbedingungen können die (Per-)Fluorpolymer-Partikel aufgrund der chemischen Bindung über die PPS-Polymerketten im Gegensatz zu physikalischen Mischungen und Einlagerungen nicht mehr einfach aus dem Matrixmaterial herausgerieben werden.

Einen wesentlichen Einfluss auf die Kopplungsreaktionen haben neben der Konzentration an reaktiven Gruppen am PPS und am (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver auch die Schmelzeverarbeitungsbedingungen, da die reaktiven Gruppen nur im direkten Kontakt miteinander reagieren können. Deshalb ist eine möglichst gute Durchmischung der Reaktionskomponenten zu realisieren.

Reaktive Gruppen am PPS sind die Thiol- und/oder Thiolat-Gruppen der linearen oder verzweigten PPS-Polymere, die vorzugsweise als Endgruppen vorhanden sind. Die reaktiven Gruppen im (Per-)Fluorpolymer sind olefinisch ungesättigte Doppelbindungen, die zur Addition mit den Thiol- und/oder Thiolat-Gruppen im PPS befähigt sind. Weiterhin können während der reaktiven Umsetzung in Schmelze die Schmelzeverarbeitungsbedingungen so eingestellt werden, dass durch Eliminierung/Eliminierungsreaktionen solche reaktiven olefinischen Doppelbindungen in der (Per-)Fluorpolymerkomponente gebildet werden. Dazu wird Halogenwasserstoff und vorzugsweise Fluorwasserstoff abgespalten und/oder vorhandene Carbonsäuregruppen reagieren unter Abspaltung von CO_2 und gleichzeitige oder anschließende Eliminierung von Fluorwasserstoff und es werden so in-situ reaktive Kopplungszentren gebildet.

Eine weitere Kopplungsreaktion ist die Reaktion der Thiol- und/oder Thiolat-Gruppen am PPS mit Carbonylfluoridgruppen am (Per-)Fluorpolymer, die z. B. während der Strahlenmodifizierung z. B. mit Elektronen- und/oder Gammastrahlen in Gegenwart von Sauerstoff entstehen.

Eine weitere Möglichkeit ist die Umwandlung von persistenten/langlebigen Perfluor-(peroxy-)Radikalzentren im (Per-)Fluorpolymer zu reaktiven Kopplungsgruppen in Schmelze/unter Schmelzeverarbeitungsbedingungen, wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass auch diese Radikale direkt mit dem PPS unter Kopplung reagieren können.

Derartige persistente/langlebige Perfluor-(peroxy-)Radikalzentren im (Per-)Fluorpolymer sind während der Polymerisationsreaktion des (Per-)Fluorpolymer entstanden oder können auch zusätzlich durch strahlenchemische und/oder plasmachemische Modifizierung von (Per-)Fluorpolymeren erzeugt werden.

Insgesamt werden bei den erfindungsgemäßen Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien die (Per-)Fluorpolymer-Partikel über chemische Bindungen mit der PPS-Matrix kompatibelisiert, d. h. verträglich gemacht.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien, d. h. während der Schmelzeverarbeitung der(Per-)Fluorpolymerpartikel mit Polyphenylensulfid wird durch entsprechend große Scherung eine Zerteilung und

Durchmischung der Ausgangsstoffe erreicht, so dass die funktionellen Gruppen im (Per-)Fluorpolymerpartikel, die zum großen Teil durch (Per-)Fluorpolymerketten sterisch abgeschirmt sind, frei gelegt werden. Durch diese Maßnahme gelangen die bereits vorhandenen und/oder auch entstandenen funktionellen Gruppen und/oder persistenten (langlebigen) Perfluorcarbon-(peroxy-)Radikale der (Per-)Fluorpolymere in direkten Kontakt mit den funktionellen Gruppen des Polyphenylensulfids. Nur im direkten Kontakt miteinander kann die chemische Bindung/Kopplung des (Per-)Fluorpolymer(partikel)s mit dem Polyphenylensulfid erfolgen.

Das (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver kann entweder zusammen mit der PPS-Komponente aufgeschmolzen werden oder direkt in die PPS-Schmelze gegeben werden. Die erfindungsgemäßen Materialien entstehen überraschenderweise direkt in der Schmelzereaktion, wobei vorteilhafterweise direkt weiterverarbeitbare Materialien erhalten werden.

Die reaktive Umsetzung in der Schmelze wird bei PPS-Verarbeitungstemperaturen durchgeführt. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Materialien können alle PPS-Materialien in reiner Form und/oder auch gefüllt und/oder verstärkt eingesetzt werden. Ebenso können weitere Polymere zugegeben werden. Diese Materialien können als Ausgangsmischung eingesetzt werden und/oder während der Schmelzeverarbeitung und/oder in einem Folgeschritt, beispielsweise einer Blendbildung, zugegeben werden. Das Herstellungsverfahren kann als ein- oder mehrstufiges Verfahren realisiert werden.

Die hergestellten Materialien können als Kompaktsubstanz und/oder als Zusatz/Bestandteil von Gleitlagern und/oder in oleophoben und/oder hydrophoben oder damit ausgerüsteten Teil- oder Kompaktmaterialien und/oder in Formteilen und/oder als Oberflächenmodifizierungskomponente z.B. in Gleitfilmen oder -folien und/oder als Beschichtung und/oder als Blendkomponente und/oder als Additiv z.B. in Gleitlacken angewandt werden.

Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

In einem Doppelschneckenextruder ZSK30 (Werner&Pfleiderer) werden X kg/h PPS (Fortron, Ticona) und Y kg/h PTFE (s. Tabelle 1) in den Trichter dosiert. Der Doppelschneckenextruder wird mit dem unten aufgeführten Temperaturprofil und einer Drehzahl von 200 U/min betrieben. Der Schmelzestrang wird nach der Wasserbadkühlung granuliert.

Das erhaltene Material wird durch Spritzgießen zu Halbzeugen und Probekörpern weiterverarbeitet. aus denen die Probekörper hergestellt und an denen die nachfolgenden Eigenschaften bestimmt wurden.

Tabelle 1: Parameter zur Herstellung der PPS+PTFE-cg-Materialien

ZSK-30 – 41 L/D

Verarbeitungstemperatur: 290– 330 – 330 – 330 – 300 – 280 – D:270°C

Drehzahl: 200 rpm

Durchsatz: 8 kg/h Materialien, PPS, natur, Fortron, Ticona) – s. Tabelle

2 x Entlüftung/Entgasung, Granulierdüse, Wasserbadkühlung, Granulator

| Versuch | Werkstoff | X kg/h PPS (natur, Ticona) | Y kg/h PTFE |
|--------------|----------------------|---------------------------------|---|
| PPS 1 | PPS+20TF2025(500)-cg | 6,4 kg/h PPS Fortron 0205 P4 | 1,6 kg/h TF2025 (mit 500 kGy elektronenbestrahlt) |
| PPS 2 | PPS+30TF2025(500)-cg | 5,6 kg/h PPS Fortron 0205 P4 | 2,4 kg/h TF2025 (mit 500 kGy elektronenbestrahlt) |
| PPS 3 | PPS+20TF9205-cg | 6,4 kg/h PPS Fortron 0205 P4 | 1,6 kg/h TF9205 |

cg...chemisch gekoppelt/kompatibilisiert

TF2025 und TF9205... Hersteller Dyneon

Die Materialkennwerte aus der physikalischen Prüfung sind in Tabelle 2 dargestellt. Die hergestellten Materialien weisen trotz Zugabe des „weichen“ PTFE in der Größenordnung von 20 und 30 Ma.-% einen nur geringen Abfall der E-Modul-Werte auf. Analog verhalten sich die Werte für die Zugfestigkeit. Überraschend sind die Werte für die Schlagzähigkeit und die Kerbschlagzähigkeit. Durch die chemische Kopplung/Kompatibilisierung wirkt das PTFE nicht als Fremdstoff sondern als eine Art Schlagzähmodifikator.

Tabelle 2: Mechanische Kennwerte der PPS- bzw. PPS+PTFE-cg-Materialien
(Prüfung ca. 240 h nach Fertigung der Probekörper)

| Versuch | Werkstoff | 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 Sackware (Vergleich) | 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 |

Die tribologischen Eigenschaften der PPS+PTFE-cg-Materialien weisen ein dem PTFE ähnliches Gleitreibungsverhalten auf. Gegenüber dem reinen PPS wird eine Senkung der Verschleißwerte auf 27 bis 30 % bei der Zugabe von 20 Masse-% an PTFE und auf 18 bis 21 % bei Zugabe von 30 Masse-% PTFE festgestellt.

Patentansprüche

1. Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien, bestehend aus einem über Schmelzmodifizierung hergestellten Material aus einer Polyphenylensulfid-Polymer-Matrix (PPS-Polymer-Matrix) mit darin (poly-)dispers verteilten modifizierten (Per-)Fluorpolymeren, wobei die Modifizierung der (Per-)Fluorpolymere mit funktionellen Gruppen realisiert ist, und die modifizierten (Per-)Fluorpolymer-Partikel über chemische Kopplungen mit der PPS-Polymer-Matrix gebunden vorliegen, wobei die chemischen Kopplungen während der Schmelzmodifizierung durch Reaktion mit bereits vorhandenen funktionellen, reaktiven Gruppen der (Per-)Fluorpolymere und/oder mit während der Schmelzmodifizierung entstandenen funktionellen Gruppen aus persistenten (langlebigen) Perfluorcarbon-(peroxy-)Radikalen der (Per-)Fluorpolymere und/oder mit während der Schmelzmodifizierung entstandenen funktionellen (re-)aktiven Gruppen der (Per-)Fluorpolymere erfolgt sind.
2. Materialien nach Anspruch 1, bei denen die (Per-)Fluorpolymere über Thioether- und/oder Thiolester-Bindung(en) mit der PPS-Polymer-Matrix chemisch gekoppelt vorliegen.
3. Materialien nach Anspruch 1, bei denen als PPS-Matrix lineare und/oder verzweigte Polymere vorhanden sind.
4. Materialien nach Anspruch 1, bei denen als (Per-)Fluorpolymere Polytetrafluorethylen (PTFE) und/oder Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) und/oder Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen) (ETFE) und/oder Polychlortrifluorethylen (PCTFE) und/oder Poly(tetrafluorethylen-co-perfluoralkylvinylether) (TFA oder PFA) vorhanden sind.
5. Materialien nach Anspruch 1, bei denen die chemisch gekoppelten (Per-)Fluorpolymere fein verteilt als Nukleierungsmittel/Kristallkeimbildner in der PPS-Polymer-Matrix fungieren und vorliegen.
6. Verfahren zur Herstellung von Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien, bei dem Polyphenylensulfid (PPS) mit Thiol- und/oder Thiolat-Gruppen mit einem

oder mehreren modifizierten (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulvern ein- oder mehrstufig in Schmelze reaktiv compoundiert werden, wobei weitere thermoplastische oder duromere (Hochleistungs-)Polymere und/oder Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe und/oder Additive zugegeben werden können.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem Polyphenylensulfid (PPS) mit reaktiven Thiol- und/oder Thiolatgruppen in linearer und/oder verzweigter Form, und/oder als PPS-Polymere mit einer geringen Anzahl an Thiol- und/oder Thiolatgruppen im Verhältnis zu thiol- und/oder thiolatgruppenreichen PPS-Polymeren von 99 : 1 bis 1 : 99, und/oder als PPS-Polymere mit einem geringen Anteil an Thiol- und/oder Thiolatgruppen mit $\leq 1\%$ Thiolgruppen an den PPS-Kettenenden oder als PPS-Polymere mit einem hohen Anteil an Thiol- und/oder Thiolatgruppen mit $> 1\%$ Thiolgruppen an den PPS-Kettenenden eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem modifizierte (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver mit olefinisch ungesättigten Gruppen und/oder mit Carbonsäuregruppen und/oder Carboxylaten und/oder Carbonsäurehalogenidgruppen, vorteilhafterweise in Form von Carbonsäurefluoridgruppen, und/oder mit Perfluoralkylengruppen, und/oder mit persistenten (langlebigen) Perfluorcarbon-(peroxy-)Radikalen, die vorteilhafterweise durch strahlenchemische Modifizierung von (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulverpartikeln unter Sauerstoffeinfluss hergestellt worden sind, und/oder als (Per-)Fluorpolymere mit thermisch instabilen, funktionellen Gruppen, und/oder als Polytetrafluorethylen (PTFE) und/oder Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) und/oder Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen) (ETFE) und/oder Polychlortrifluorethylen (PCTFE) und/oder Poly(tetrafluorethylen-co-perfluoralkylvinylether) (TFA oder PFA), und/oder als ein thermisch/thermomechanisch modifiziertes (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver, eingesetzt werden, ein- oder mehrstufig in Schmelze reaktiv compoundiert werden, wobei weitere thermoplastische oder duromere (Hochleistungs-)Polymere und/oder Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe und/oder Additive zugegeben werden können.

9. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem als modifiziertes (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver strahlenchemisch abgebautes PTFE, vorteilhafterweise unter Sauerstoffeinfluss strahlenchemisch abgebautes PTFE, und/oder vorteilhafterweise

mit mindestens 20 kGy, noch vorteilhafterweise mit mindestens 100 kGy, strahlenchemisch abgebautes und modifiziertes PTFE eingesetzt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem 1 bis 99 Ma.-%, vorteilhafterweise 5 bis 50 Ma.-%, noch vorteilhafterweise 10 bis 30 Ma.-%, an modifiziertem (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulverpartikeln, bezogen auf das PPS-Polymer, eingesetzt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem weitere thermoplastische oder duromere (Hochleistungs-)Polymere und/oder Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe vor oder während oder nach der reaktiven Compoundierung zugegeben werden.

12. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die reaktive Compoundierung in einem Schmelzemischer und/oder in einem Knetter und/oder einem Zwei- oder Mehrwellenextruder und/oder in einem Planetwalzenextruder durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die reaktive Compoundierung bei Schmelzeverarbeitungs-temperaturen von mindestens der oder über der Schmelztemperatur des PPS-Materials und/oder des (Per-)Fluorpolymer-Materials durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem eine weitere reaktive Umsetzung während und/oder nach der reaktiven Compoundierung durchgeführt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem das modifizierte (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver während der Compoundierung an einer oder mehreren Dosierstellen in die Schmelze zugesetzt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem das modifizierte (Per-)Fluorpolymer-(Mikro-/Nano-)Pulver als Gemisch aus unmodifizierten und modifizierten (Per-)Fluorpolymeren eingesetzt wird.

17. Verwendung von Polyphenylensulfid-(Per-)Fluorpolymer-Materialien gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 und hergestellt nach mindestens einem der

Ansprüche 6 bis 16 als Kompaktsubstanz und/oder als Zusatz/Bestandteil von Gleitlagern und/oder in oleophoben und/oder hydrophoben oder damit ausgerüsteten Teil- oder Kompaktmaterialien und/oder in Formteilen und/oder als Oberflächenmodifizierungskomponente in (Gleit-)Filmen oder als Beschichtung und/oder in (Gleit-)Folien und/oder als Blendkomponente und/oder als Additiv, vorteilhafterweise zur Weiterverarbeitung zu einer Thermoplastschmelze und/oder zu einer reaktiven Masse und/oder zu einer Dispersion.

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 Schmelzcompoundierung 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 Schmelzcompoundierung 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.

& 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. 5618 Patentlaan 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 DE 69605374 T2 US 6476125 B1 | 05-01-2000 25-05-2000 05-11-2002 |
| WO 2005042599 | A | 12-05-2005 | DE 10351814 A1 EP 1689797 A1 JP 2007510027 T | 16-06-2005 16-08-2006 19-04-2007 |
| WO 2005092938 | A | 06-10-2005 | DE 102004016873 A1 | 20-10-2005 |
| DE 19823609 | A1 | 02-12-1999 | AU 4261499 A BR 9910732 A CN 1303412 A DK 1080155 T3 WO 9961527 A1 EP 1080155 A1 ES 2281193 T3 JP 2002516374 T MX PA00011657 A US 6770378 B1 | 13-12-1999 02-10-2001 11-07-2001 07-05-2007 02-12-1999 07-03-2001 16-09-2007 04-06-2002 27-03-2003 03-08-2004 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/060467

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

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter 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

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/11/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 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 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/060467

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | 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 |