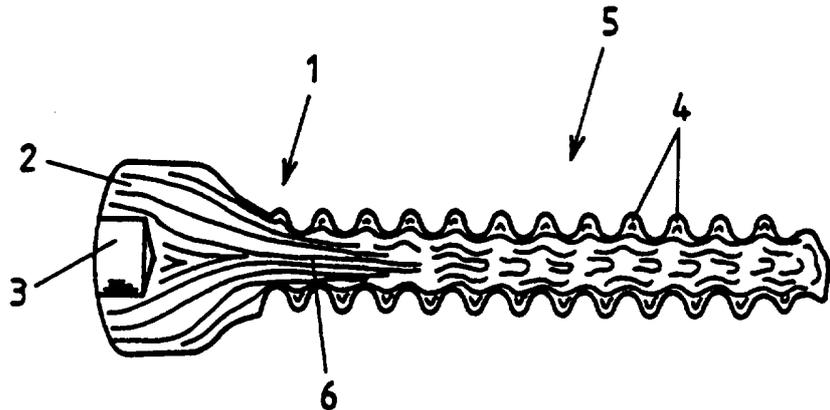


PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**(51) Internationale Patentklassifikation⁶ :****B29C 70/40, 70/08, B29K 101/12, B29L
1/00 // A61B 17/68****A1****(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/19336****(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:**

27. Juni 1996 (27.06.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04992**(22) Internationales Anmeldedatum:** 18. December 1995
(18.12.95)**(30) Prioritätsdaten:**
P 44 45 305.1 19. December 1994 (19.12.94) DE
P 44 45 307.8 19. December 1994 (19.12.94) DE**(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):** AMSLER,
Peter [CH/CH]; Höschstrasse 47, CH-8706 Meilen (CH).**(72) Erfinder; und****(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):** LOHER, Urs [CH/CH];
Glärnischstrasse 46, CH-9500 Wil (CH). MAYER, Jörg
[DE/CH]; Tödistrasse 25, CH-8634 Hombrechtikon (CH).
TOGNINI, Peter [CH/DE]; Im Rank 7, D-79771 Klettgau
(DE). WEGENER, Thomas [CH/CH]; Sonnenbergstrasse
13, CH-9400 Rorschacherberg (CH). WINTERMANTEL,
Erich [DE/CH]; Schulstrasse 3, CH-5442 Fislisbach (CH).**(74) Gemeinsamer Vertreter:** AMSLER, Peter; Höschstrasse 47,
CH-8706 Meilen (CH).**(81) Bestimmungsstaaten:** AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA,
CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, GE, HU, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LK, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SI, SK, TJ, TT, UA, US,
UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD,
TG), ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG).**Veröffentlicht***Mit internationalem Recherchenbericht.**Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.***(54) Title:** PROCESS FOR MANUFACTURING COMPONENTS MADE OF FIBRE-REINFORCED THERMOPLASTIC MATERIALS
AND COMPONENTS MANUFACTURED BY THIS PROCESS**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BAUTEILEN AUS FASERVERSTÄRKTEN THERMOPLASTEN
SOWIE NACH DEM VERFAHREN HERGESTELLTER BAUTEIL**(57) Abstract**

An extruded component made of fibre-reinforced thermoplastic materials, in particular a screw (1) that contains a corresponding proportion of fibres. Carbon fibres shaped as endless fibres extend in an at least approximately parallel direction to the centre line of the screw (1) in the area of the head (2) of the screw (1) and in the three immediately adjacent thread turns of the shaft (5). At the surface of the remaining part of the threaded portion, the fibres follow the contour of the thread in the axial direction of the part. The fibres in the core of this section next to the end of the screw are distributed in an increasingly random manner towards the free end of the screw.

**(57) Zusammenfassung**

Bei einem im Fließpreßverfahren hergestellten Bauteil aus faserverstärkten Thermoplasten geht es um eine Schraube (1), bei der ein entsprechender Faseranteil vorgesehen ist. Im Bereich des Kopfes (2) der Schraube (1) und über die drei unmittelbar daran anschließenden Gewindegänge des Schaftes (5) verlaufen Kohlenstofffasern in Form von Endlosfasern zumindest annähernd parallel zur Mittelachse der Schraube (1), wogegen die Fasern im restlichen Gewindeabschnitt oberflächennah der Gewindekontur in Achsrichtung des Bauteiles folgen. Im Kernbereich dieses dem Schraubenende zugewandten Abschnittes ist eine zum freien Ende hin zunehmend zufällig verteilte Faserorientierung vorgesehen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von Bauteilen aus faserverstärkten Thermoplasten sowie nach dem Verfahren hergestellter Bauteil

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bauteilen aus faserverstärkten Thermoplasten, wobei vorerst ein aus Kurz-, Lang- und/oder Endlosfaser und einem Thermoplast gebildeter Rohling vorgefertigt und dieser Rohling in einem Warmumformverfahren unter Druck in einer Negativform in die endgültige Gestalt des Bauteiles gebracht wird, ein Verfahren zur Herstellung von auf Zug, Biegung und/oder Torsion beanspruchten Bauteilen aus faserverstärkten Thermoplasten, wobei vorerst ein mit einem Faseranteil von mehr als 50 Vol-% und unter zumindest überwiegendem Einsatz von Endlosfasern und einem Thermoplast gebildeter Rohling vorgefertigt und dieser Rohling in einem Warmumformverfahren unter Druck in einer Negativform in die endgültige Gestalt des Bauteiles gebracht wird, sowie einen Bauteil aus faserverstärkten Thermoplasten, hergestellt nach einem dieser Verfahren.

Bauteile aus faserverstärkten Thermoplasten werden meist als Verbindungselemente eingesetzt. Durch diese Bauteile sollen z.B. Metallschrauben ersetzt werden. Gerade beim Einsatz in der Medizintechnik, also beispielsweise bei Knochenschrauben, sind Schrauben aus faserverstärkten Thermoplasten wesentlich besser geeignet, da sie zum Knochen strukturkompatibel sind, keine Probleme mit der Korrosionsfestigkeit auftreten, das Gewicht gegenüber Metallschrauben verringert werden kann und die üblichen medizinischen Untersuchungsmethoden im Gegensatz zum Einsatz von Metall nicht beeinträchtigt werden.

Es sind schon Schrauben bzw. Gewindestäbe aus faserverstärkten thermoplastischen Kunststoffen bekannt geworden, wobei die Schraubenrohlinge entweder durch Coextrusion oder durch ein Mehrkomponenten-Spritzgießverfahren hergestellt werden. Bei dieser bekannten Ausführung (DE-A-40 16 427) werden als Ausgangsmaterial kreisrunde Vollstangen, die mittels Coextrusion hergestellt werden, eingesetzt. Für den Kernbereich wird in einem Extruder thermoplastisches Granulat mit 5 - 10 mm Langfasern aufbereitet, für den äußeren Bereich in einem zweiten Extruder thermoplastisches Granulat mit Kurzfasern aufbereitet. Somit ist ein Ausgangsmaterial gegeben, bei welchem eine koaxiale Anordnung mit inneren Langfasern und äußeren Kurzfasern vorhanden ist. Die Langfasern im inneren Kernbereich sind durch einen Extrusionsfließvorgang vorwiegend axial ausgerichtet, die Kurzfasern im äußeren Bereich übertragen Abscherkräfte in den Gewindegängen. Die Gewindegänge werden durch anschließendes Kaltumformen, z.B. mittels Gewinderollköpfen oder -maschinen hergestellt. Eine solche Kaltumformung wird durch den Einsatz von Kurzfasern möglich gemacht, doch ergeben sich gerade aus der Anordnung solcher Kurzfasern im Gewindebereich verringerte Festigkeitswerte.

Bei einem Verfahren gemäß der DE-T2-68919466 wird ein Rohling in eine teilbare Form eingelegt und

in dieser verformt. Der Rohling wird kalt in eine Formkavität eingelegt, erwärmt, aufgeweitet und abgekühlt. Es ist daher nur ein Umformen in beschränktem Maße möglich, wobei außerdem eine Beeinflussung der Ausrichtung der Fasern praktisch unmöglich oder zumindest nicht vorherbestimmbar möglich ist.

Die vorliegende Erfindung hat sich nun zur Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteiles aus faserverstärkten Thermoplasten zu schaffen, mit welchem eine optimale Anpassung an den Einsatzzweck eines Bauteiles möglich ist. Weiters ist es Aufgabe der Erfindung, einen nach diesem Verfahren hergestellten Bauteil zu schaffen, mit welchem sich in besonderer Weise die Krafteinleitung und -verteilung bzw. die Steifigkeit an die Beschaffenheit des mit dem Bauteil zusammenwirkenden Körpers anpassen läßt.

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht demnach vor, daß der Rohling zunächst in einer Erwärmungsstufe auf Umformtemperatur erwärmt und dann durch Fließpressen in die Negativform eingepreßt wird. Die Fasern, welche über den ganzen Querschnitt des Rohlings verteilt sind, werden durch das nachfolgende Fließpreßverfahren ganz gezielt steuerbar orientiert und verteilt. Die Faserorientierung und Faserverteilung und somit die mechanischen Eigenschaften eines nach diesem Verfahren hergestellten Bauteiles können somit speziell charakterisiert und zu den Prozeßparametern des Herstellverfahrens in bezug gebracht werden. Durch das Fließpressen kann zusätzlich die Faserorientierung gesteuert werden, so daß auch auf die Länge eines entsprechenden Bauteiles unterschiedliche Festigkeitswerte erzielbar sind.

Auch bei einem Verfahren unter Einsatz von mehr als 50 Vol-% Endlosfasern wird der Rohling zunächst in einer Erwärmungsstufe auf Umformtemperatur erwärmt und dann durch Fließpressen in die Negativform eingepreßt. Gerade beim Einsatz von einer großen Dichte von Endlosfasern, ist die Steifigkeit und die Festigkeit eines herzustellenden Bauteiles ganz gezielt steuerbar. Insbesondere bei kompliziert geformten Bauteilen wirkt sich die exakte Vorausberechenbarkeit des optimalen Faserverlaufes und der optimalen Faserdichte in einem bestimmten Bereich vorteilhaft aus.

Weiters wird vorgeschlagen, daß der Rohling als Stangenmaterial vorgefertigt und vor dem Warmumformverfahren in für den endgültigen Bauteil erforderliche Längen zugeschnitten wird. Die für den endgültigen Bauteil notwendigen Materialstücke werden aus dem vorgefertigten Stangenmaterial abgetrennt und anschließend dem Warmumformverfahren zugeführt. Es ist also eine dem Fließpreßverfahren bei Metallteilen ähnliche Vorgangsweise vorgesehen.

Gerade bei Einsatz von Endlosfasern ist vorgesehen, daß solche mit einer Länge eingesetzt werden, welche wenigstens der Länge des Rohlings für den endgültigen Bauteil entspricht. Es können dadurch

noch verbesserte Steifigkeiten und Festigkeiten erzielt werden.

Es wäre auch denkbar, daß ein Rohling aus in dessen Längsrichtung verlaufenden Schichten unterschiedlicher Faserorientierung umgeformt wird. Es können also gerade durch das erfindungsgemäße Verfahren unzählige neue Einsatzgebiete erfaßt werden, da immer auf einen ganz speziellen Einsatzzweck hingearbeitet bei den herzustellenden Bauteilen eine exakt vorherbestimmbare Festigkeit und Steifigkeit erzielbar ist.

In diesem Zusammenhang ist es auch möglich, daß ein Rohling aus mehr als einem Polymerverbund, z.B. mit mehreren Schichten mit unterschiedlichem Matrixwerkstoff und unterschiedlicher Anordnung und/oder unterschiedlichem Vol%-Anteil und/oder unterschiedlichem Fasermaterial und/oder unterschiedlicher Länge der Fasern, umgeformt wird. Auch mit solchen Maßnahmen kann eine exakte Anpassung an die Enderfordernisse des herzustellenden Bauteiles erfolgen.

In diesem Zusammenhang kann es auch von Vorteil sein, wenn der Rohling durch ein Gegentaktfießpreßverfahren in den endgültigen Bauteil umgeformt wird. Der vom Stangenmaterial abgetrennte Rohling wird in einer entsprechenden Fließpreßform umgeformt, wobei das sogenannte Durchdrückverfahren nach DIN 8583 einsetzbar ist. Beim Gegentaktfießpreßverfahren wird der Rohling in mehrfachen Hin- und Herbewegungen in der Negativform in den endgültigen Bauteil umgeformt. Gerade bei der herstellungen von leisten- oder plattenformigen Bauteilen wirkt sich dieses Verfahren besonderes positiv aus.

Gegenüber dem Fließpressen oder dem Gegentaktfießpressen von Metallteilen ist dabei als wesentliches Unterscheidungsmerkmal vorgesehen, daß beim Fließ- oder Gegentaktfießpreßverfahren der Rohling in einer Erwärmungsstufe auf eine Umformtemperatur von z.B. 350 - 450°C erwärmt und dann in die Negativform eingepreßt wird, wobei während einer Nachdruckphase eine Abkühlung unter die Glasübergangstemperatur des Thermoplasts von z.B. 143°C erfolgt. Für die Verarbeitung der faserverstärkten Thermoplaste wird das bei Metallteilen bekannte Fließpreßverfahren dahingehend verändert, als der Rohling nicht bei Raumtemperatur, sondern oberhalb der Schmelz- oder Erweichungstemperatur des Matrix-Werkstoffes umgeformt wird.

Weiters ist es vorteilhaft, daß beim Warmumformverfahren als Trennmittel Kohlenstoff oder Graphit eingesetzt wird. Eine solches Trennmittel wurde bei der Umformung von Thermoplasten bisher offensichtlich nicht eingesetzt. Hier ergibt sich der zusätzliche besondere Vorteil, daß z.B. Graphit im Gegensatz zu den sonst üblichen Beschichtungen bzw. Trennmitteln, welche für Kunststoffe eingesetzt werden, biokompatibel ist, so daß sich gerade Bauteile für den medizinischen Bereich dazu eignen. Weiters ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorgesehen, daß ein Rohling aus mit

Kohlenstoffasern verstärktem PAEK (Poly-Aryl-Ether-Ketone) verarbeitet wird. Es hat sich gezeigt, daß durch die Verwendung gerade eines solchen Werkstoffes die Zugfestigkeit des derart gefertigten Bauteiles im Schnitt etwa 30% unter der Zugfestigkeit vergleichbarer Stahl-Bauteile liegt. Für den Einsatzbereich solcher Bauteile aus faserverstärkten Thermoplasten ist dies aber eine mehr als ausreichende Festigkeit, da ja immer auch betrachtet werden muß, mit welchen Materialien ein solcher Bauteil zusammenwirken soll. Gerade beim Einsatz in der Medizintechnik, also z.B. bei Knochenschrauben, oder bei Platten- bzw. Schienenbauteilen ist eine entsprechend hohe Bruchkraft durchaus ausreichend, da solche Bauteile schon nahezu das Dreifache der verfügbaren Bruchkraft eines Knochens aufweisen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird ferner vorgesehen, daß bei zumindest einem Anteil an Fasern diese im Rohling achsparallel verlaufen. Denkbar ist aber auch, daß bei zumindest einem Anteil an Fasern diese eine Ausrichtung von 0 bis zu 90° aufweisen. Vor allem bei der Herstellung von langgestreckten Bauteilen, z.B. in Form einer Schraube oder eines streifenförmigen Montageteiles, ergeben sich dadurch besondere Anpassungsmöglichkeiten an die notwendigen Festigkeitsbereiche. Der Elastizitätsmodul von Schrauben, die aus Rohlingen mit achsparallel ausgerichteten Fasern hergestellt wurden, ist entsprechend höher, solche Schrauben sind also tendenziell steifer. Es hat sich gezeigt, daß durch den Einsatz eines Fließpressverfahrens eine Veränderung des Faserverlaufes gegenüber dem Faserverlauf im Rohling möglich ist, so daß durch die spezielle Faserorientierung im Rohling zusätzliche Anpassungsparameter möglich werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Fasern eingesetzt, welche eine Länge von mehr als 3 mm aufweisen. Bei allen bekannten faserverstärkten Thermoplasten zur Herstellung entsprechender Bauteile werden in der Regel Kurzfasern oder Langfasern eingesetzt. Der Einsatz von Endlosfasern mit dem hohen Faseranteil von mehr als 50 Vol-% ergibt im Zusammenhang mit dem Warmumformverfahren eine optimale Möglichkeit, die Festigkeitseigenschaft an jeder Stelle des zu fertigenden Bauteiles entsprechend zu steuern, so daß lokal gezielt eingestellte Steifigkeiten erreichbar sind.

Ein weiteres Verfahrensmerkmal liegt darin, daß die Fasern beim Fließpressen oberflächendeckend vom Matrixmaterial umschlossen werden. Somit ist auch bei den dann endgültig durch das Warmumformverfahren hergestellten Bauteilen keine Nachbearbeitung mehr nötig, da die gesamte Oberfläche praktisch bereits versiegelt ist.

Im Rahmen der Erfindung ist es auch möglich, daß die Bauteile bei der Warmumformung eine zusätzliche Oberflächenversiegelung erhalten. Durch den Einfluß der Wärme im Umformwerkzeug oder entsprechende zusätzliche Mittel, z.B. Beschichtungen oder Trennmittel, kann eine zusätzliche

Oberflächenversiegelung der fertigen Bauteile erzielt werden.

Durch das Warmumformverfahren ergeben sich verschiedene Möglichkeiten, den Herstellungsprozeß zu steuern. Ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellender Bauteil ist daher gekennzeichnet durch einen in Anpassung an die Gestalt und den Einsatz des Bauteiles vorherbestimmten Verlauf der Fasern zur Erzielung von Bereichen mit lokal vorherbestimmten Steifigkeiten und Festigkeiten. Die höchsten Zugfestigkeiten wurden beispielsweise bei Bauteilen erzielt, die bei hohen Umformgeschwindigkeiten und hohen Rohlingtemperaturen hergestellt wurden. Bei Berücksichtigung der Torsionsfestigkeit hingegen werden dann Maximalwerte erzielt, wenn vergleichsweise tiefe Umformtemperaturen und eine niedrige Umformgeschwindigkeit eingesetzt werden. Es werden also gerade bei einem Verfahren zur Herstellung von Bauteilen aus faserverstärkten Thermoplasten durch das erfindungsgemäße Verfahren Möglichkeiten geschaffen, einen Bauteil für den speziellen Einsatzzweck anzupassen, wobei es auch durchaus möglich wäre, einen Arbeitsgang z.B. aus zwei oder mehr als zwei Stufen verschiedener Umformgeschwindigkeiten zusammenzusetzen.

Durch Anpassung an die Form und den Einsatz des Bauteiles kann ein vorherbestimmbarer Verlauf der Fasern bezogen auf die Längsrichtung, den Durchmesser, die Dicke, die Form des Bauteiles oder bei Durchbrechungen, Vertiefungen, Einbuchtungen oder dergleichen im Bauteil Bereiche unterschiedlicher Faserorientierung bzw. unterschiedlichen Faserverlaufes vorgesehen sein. Ein solcher Bauteil ist in besonderer Weise an einen speziellen Einsatzzweck anpaßbar. Es kann also bei einem solchen Bauteil die Krafteinleitung und -verteilung besser an die Beschaffenheit des mit diesem Bauteil zusammenwirkenden Körpers angepaßt werden. Dies gilt in besonderer Weise für die Medizintechnik, beispielsweise bei Knochenschrauben oder bei medizinischen Montageteilen und Befestigungsstreifen usw., aber auch bei anderen Anwendungen im Maschinenbau, im Elektro- bzw. Elektronikeinsatz oder in der Bautechnik.

Deshalb ist es auch eine vorteilhafte Ausführung, daß dieser Bauteil als Verbindungselement mit einem Angriffsende für ein Werkzeug und einen Gewindenschaft ausgeführt ist, und daß die Steifigkeit des Verbindungselementes durch unterschiedliche Faserorientierung vom Angriffsende zum freien Ende hin variiert. Gerade bei für den Knochenbereich einsetzbaren Bauteilen ist eine Anpassung an die natürliche Struktur eines Knochens möglich, so daß ein leichtes, amagnetisches, röntgentransparentes und biokompatibles Verbindungselement geschaffen werden kann. Im Gegensatz zu meist üblichen Metallschrauben kann durch die Anpassung der Faserstruktur und des Faserverlaufes ein echt wirksamer Bauteil geschaffen werden.

Weiters wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß die Fasern vom Angriffsende her bis über die

unmittelbar daran anschließenden Gewindegänge zumindest annähernd parallel zur Mittelachse des Bauteiles verlaufen, wogegen die Fasern im restlichen Gewindeabschnitt oberflächennah der Gewindekontur in Achsrichtung des Bauteiles folgen, im Kernbereich dieses Abschnittes jedoch eine zum freien Ende hin zunehmend zufällig verteilte Faserorientierung vorgesehen ist. Daher ist gerade im Bereich des Angriffes des als Schraube ausgebildeten Bauteiles und im daran anschließenden Gewindeabschnitt die größte Festigkeit vorhanden, wogegen die in den Knocheninnenbereich hineingreifenden Gewindeabschnitte eine geringere Zugfestigkeit aufweisen, da ja gerade in diesem Bereich auch keine Zugkräfte aufgenommen werden könnten.

Es ist bei einem solchen erfindungsgemäßen Bauteil deshalb auch von Vorteil, daß die Steifigkeit des Bauteiles durch unterschiedliche Faserorientierung vom Angriffsende her gesehen zum freien Ende hin stufenförmig oder kontinuierlich abnimmt. Daher kann gerade durch den Faserverlauf, der sich durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren und natürlich auch durch die Umformgeschwindigkeit ergibt, eine exakte Anpassung an den Einsatzbereich des Bauteiles erzielt werden.

Weiters wird vorgeschlagen, daß im Bauteil wenigstens ein Sackloch oder eine Durchgangsöffnung, z.B. zum Einsatz eines Drehwerkzeuges oder zum Durchführen von Befestigungsmitteln, vorgesehen ist. Durch eine solche Anordnung ist es möglich, entsprechende Torsionskräfte beim Eindrehen eines solchen schraubenförmigen Bauteiles, im besonderen beim eventuell notwendigen Herausdrehen aufzubringen. Bei Durchgangsöffnungen oder dergleichen ergibt sich auch bei flachen Bauteilen eine vorteilhafte Ausführung, da z.B. der die Öffnung umschließende Bereich mit besonderer Faserorientierung verstärkt werden kann. In diesem Zusammenhang ist es vorteilhaft, wenn das Sackloch oder die Durchgangsöffnung bei der Herstellung des Bauteiles eingeformt ist. Gerade bei einem Warmumformverfahren ergeben sich hier besondere zusätzliche Möglichkeiten, um eben in einem Umformverfahren auch gleich entsprechende Sacklöcher bzw. Durchgangsöffnungen für Drehwerkzeuge vorzusehen.

Ein besonderer Einsatzbereich für einen erfindungsgemäßen Bauteil ergibt sich dann, wenn der Bauteil als für den medizinischen Einsatz strukturkompatible Corticalis- oder Spongiosa-Schraube ausgebildet ist.

Ein weiteres Ausführungsbeispiel für einen Bauteil sieht vor, daß dieser als streifen- oder plattenförmiger Montageteil mit einer oder mehreren Durchgangsöffnungen und/oder über die Längs- bzw. Seitenbegrenzungen vorstehenden Abschnitten ausgebildet ist, wobei die Steifigkeit und Festigkeit über dessen ganze Länge und/oder Breite und/oder Durchmesser vorherbestimmt ist. Es lassen sich also über das erfindungsgemäße Verfahren jede Art Bauteil besonderer Gestaltung

herstellen, wobei eine Anpassung an die notwendige Festigkeit und Steifigkeit auch ganz bestimmter Abschnitte möglich ist, da eben die Faserorientierung und -dichte vorherbestimmt werden kann.

In diesem Zusammenhang ist vorgesehen, daß der als Montageteil ausgebildete Bauteil durch dichtere Anordnung von Fasern im Bereich von Durchgangsöffnungen und/oder vorstehenden Abschnitten in diesen üblicherweise geschwächten Zonen die gleiche Festigkeit und Steifigkeit aufweist wie in anderen Bereichen des Bauteiles. Jeder Bauteil kann also so ausgelegt werden, daß er keine geschwächten Zonen mehr aufweist, so daß auch für ganz spezielle Einsatzzwecke die in allen Abschnitten notwendige Festigkeit und Steifigkeit erzielbar ist.

Für eine solcherart anpaßbare Festigkeit und Steifigkeit ist es daher geradezu optimal, wenn der Bauteil als Osteosyntheseplatte z.B. für den Einsatz mit einer Corticalis- oder Spongiosa-Schraube ausgebildet ist.

Weitere erfindungsgemäße Merkmale und besondere Vorteile werden in der nachstehenden Beschreibung anhand des in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels noch näher erläutert. Es zeigen:

Fig.1 einen Abschnitt eines stabförmigen Rohlings, teilweise aufgeschnitten dargestellt, um eine 0°-Orientierung von eingeschlossenen Endlosfasern aufzuzeigen;

Fig.2 einen Bauteil in Form einer Schraube, wobei eine schematische Darstellung der Faserorientierungsverteilung in der Schraube eingezeichnet ist;

Fig.3 ein Diagramm über den Verlauf der Steifigkeit bezogen auf die Länge des als Verbindungselement vorgesehenen Bauteiles;

Fig.4 eine Prinzip-Skizze eines möglichen Schmelzfließpreßwerkzeuges mit Temperaturzonen zur Herstellung des Bauteiles;

Fig.5 eine schematische Darstellung eines Fließpreßwerkzeuges;

Fig.6 eine Prinzipskizze für eine Herstellung eines Bauteiles im Gegentakfließpreßverfahren;

Fig.7 eine Draufsicht auf einen in einem Gegentakfließpreßverfahren hergestelltes Bauteil, der speziell als Osteosyntheseplatte einsetzbar ist.

Bei der nachfolgenden Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie des nach dem Verfahren hergestellten Bauteiles wird davon ausgegangen, daß der Bauteil (gemäß den Figuren 1 bis 5) ein Verbindungselement, insbesondere eine Schraube ist, die speziell in der Medizintechnik, also beispielsweise als Corticalis- oder Spongiosa-Schraube, eingesetzt wird, oder daß der Bauteil (gemäß den Figuren 6 und 7) ein Montageteil ist, insbesondere eine Osteosyntheseplatte für das Zusammenwirken mit einem vorstehend genannten Verbindungselement. Im Rahmen der Erfindung sind natürlich auch andere Bauteile mitumfaßt, welche aus faserverstärkten Thermoplasten bestehen und in einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden. Die Anwendung solcher Bauteile ist dabei nicht nur auf die Medizintechnik beschränkt. Es ist durchaus denkbar, solche Bauteile auch in anderen Anwendungsbereichen, z.B. im Maschinenbau, in der Elektrotechnik, in der Raumfahrttechnik, im Hoch- oder Tiefbau usw., einzusetzen. Die Bauteile müssen auch nicht immer notgedrungen in Form von Verbindungselementen (Schrauben) hergestellt sein, sondern können auch als Bauteile mit ganz anderen konstruktiven Ausgestaltungen, wie z.B. Schienen oder Platten, eingesetzt werden. So wäre es beispielsweise denkbar, die in der Regel wohl nicht als selbstbohrende Schrauben ausführenden Bauteile aus faserverstärkten Thermoplasten mit einem entsprechenden Bohrteil zu bestücken, der gegebenenfalls ebenfalls aus biokompatiblen Material gefertigt ist oder aber nach dem Bohrvorgang leicht entfernt werden kann. Unter Umständen ist eine solche Entfernung bei verschiedenen Anwendungsbereichen gar nicht notwendig. Das Beispiel wird auch anhand eines faserverstärkten Thermoplastes erläutert, welches mit Endlosfasern mit einem Volumenanteil von mehr als 50% gefertigt ist. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind aber genauso vorteilhaft faserverstärkte Thermoplaste verarbeitbar, welche nur Kurzfasern oder Langfasern oder aber Kombinationen von Anteilen an Kurz-, Lang- und/oder Endlosfasern enthalten. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch bei einem Faseranteil im Rohling von unter 50 Vol-% erfolgreich einsetzen.

Das in der Zeichnung dargestellte Verbindungselement in Form einer Schraube 1 besteht im wesentlichen aus einem Kopf 2, einem Angriff 3 für die Krafteinleitung von einem Drehwerkzeug her, und einem mit einem Gewinde 4 versehenen Schaft 5. Wie gerade aus der Fig. 2 der Zeichnung ersichtlich ist, geht es bei der Schraube 2 im besonderen um den Verlauf der Endlosfasern 6. Durch gezielt lokal gerichtete Fasern innerhalb der Struktur verfügt die Schraube 2 über lokal gezielt eingestellte Steifigkeiten. Dadurch läßt sich gerade bei der Verwendung als Corticalis-Schraube die Steifigkeit an die natürliche Struktur eines Knochens anpassen. Durch die Wahl eines Verbundes von Thermoplasten mit Kohlenstofffasern läßt sich ein leichtes, röntgentransparentes und biokompatibles Verbindungselement schaffen. Der besondere Vorteil einer solchen Schraube liegt darin, daß die Steifigkeiten und die Steifigkeitsgradienten besser an die natürliche Struktur des Knochens angepaßt sind als bei herkömmlichen Metallschrauben. Durch die Faserstruktur wird eine bessere Kraftverteilung gewährleistet, d.h., es sind nicht mehr nur die ersten drei Gewindegänge tragend. Des weiteren beeinträchtigt das Verbindungselement die üblichen medizinischen Untersuchungsmethoden

nicht, da es unmagnetisch und röntgentransparent ist. Dies ist ein besonderer Nachteil herkömmlicher Metallimplantate, darunter auch Verbindungselemente. Sie können die Untersuchungsbefunde von modernen diagnostischen Methoden, wie z.B. Computertomographie oder Kernspintomographie, wertlos machen.

Durch das Nachstellverhalten des Verbindungselementes ist eine Lockerung erst nach längerer Zeit zu erwarten. Bei Ausbildung des Verbindungselementes als Corticalis-Schraube läßt sich die Schraube nach einem Überdrehen mit der verbleibenden Restfestigkeit wieder herausdrehen.

Wie schon ausgeführt, läßt sich das Verbindungselement im allgemeinen Maschinenbau in korrosiven Umgebungen und insbesondere dort einsetzen, wo hohe Festigkeiten, gezielte Festigkeiten bei geringerem Gewicht verlangt werden. Auch hier ist die Kräfteinleitung über mehr als drei Gewindegänge ausschlaggebend.

Mit dem Kopf 2 der in Fig. 2 gezeigten Corticalis-Schraube können verschiedene weitere Elemente fixiert werden, z.B. eine Osteosyntheseplatte. Der Angriff 3 kann beispielsweise als Innensechskant ausgeführt sein. Es ist aber durchaus auch denkbar, andere Angriffs- bzw. Eingriffsformen zu wählen, z.B. eine Vierkantöffnung, eine Innensternöffnung oder einen Kreuzschlitz.

Eine Abwandlung des Fließpreßverfahrens, wie es aus der Metallbearbeitung bekannt ist, wird angewendet, um die Corticalis-Schraube (z.B. mit einem Kerndurchmesser von 3 mm) aus kohlenstoffaserverstärktem PAEK (Poly-Aryl-Ether-Ketone) herzustellen. Eine spezielle Variante sieht vor, kohlenstoffaserverstärktes PEEK (Poly-Ether-Ether-Ketone) einzusetzen. Die Faserorientierungsverteilung und die mechanischen Eigenschaften der Schraube werden charakterisiert und zu den Prozeßparametern des Herstellverfahrens in bezug gebracht.

Die Bruchlast der im Fließpreßverfahren hergestellten Schrauben liegt im Bereich zwischen 3000 und 4000 N, das maximale Torsionsmoment zwischen 1 und 1,5 Nm, wobei der maximale Verdrehwinkel nach ISO-Norm 6475 bis zu 370° beträgt. Die Schrauben besitzen einen vom Kopf zur Spitze hin abnehmenden E-Modul und sind als homoelastisch zum Knochen zu bezeichnen.

Die Natur wendet in ihren Strukturen sehr häufig das Prinzip der Faserverstärkung an. Es ist deshalb aus Gründen der Strukturkompatibilität vorteilhaft, medizinische Implantate ebenfalls als Faserverbundteile zu gestalten. Insbesondere im Bereich der Osteosynthese-Technik sind Entwicklungen erforderlich, um konventionelle Stahl-Osteosyntheseplatten durch weniger rigide Implantate aus Faserverbundwerkstoffen zu ersetzen. Gerade im Zusammenhang mit Osteosyntheseplatten wirkt sich die erfindungsgemäße Ausbildung vorteilhaft aus. Ein solches

Osteosynthese-System hat gegenüber einem konventionellen Stahl-Implantat zahlreiche Vorteile. Zum einen ist die Homoelastizität zum Knochen gegeben und deshalb eine angepaßte Lasteinleitung in den Knochen möglich, zum andern ist die Röntgentransparenz und Kernspintomographie möglich. Weiters ergibt sich durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen eine kostengünstige Fertigung in einem Warmumformverfahren. Was zusätzlich zählt, ist die Tatsache, daß solcherart ausgebildete Bauteile unproblematisch sind bei Nickel-Allergien.

Bei den Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet wurde festgestellt, daß erst durch den Einsatz von Knochenschrauben aus kohlenstoffaserverstärkten Thermoplasten und in diesem Zusammenhang durch das erfindungsgemäße Herstellverfahren eine optimale Variante geschaffen werden konnte. Basierend auf dem dabei entwickelten Fließpreßverfahren wurden Knochenschrauben aus kohlenstoffaserverstärktem PEAK hergestellt und charakterisiert.

Beim Fließpressen von Metallteilen wird das Werkstück in der Regel bei Raumtemperatur mittels eines Stempels in eine Form gepreßt. Es gehört damit zu den sogenannten Durchdrückverfahren nach DIN 8583. Für die Verarbeitung der faserverstärkten Thermoplaste wurde das Verfahren dahingehend verändert, als der Rohlingkörper nicht bei Raumtemperatur, sondern oberhalb der Schmelztemperatur des Matrix-Werkstoffes umgeformt wird.

Als Rohling für die Schraubenherstellung dienen kohlenstoffaserverstärkte PAEK-Rundstäbe 7 (Fig. 1), welche ein Faservolumengehalt von mehr als 50%, vorteilhaft 60% haben, wobei bezüglich der Faserorientierung zwei unterschiedliche Rohling-Typen verwendet wurden, und zwar einerseits Rohlinge mit einer reinen achsparallelen Faserorientierung und andererseits Rohlinge mit einer zwischen 0 und $\pm 90^\circ$ liegenden Faserorientierung.

Ein Rohlingkörper wird im beheizten Fließpreßwerkzeug 8 (Erwärmungsstufe) auf die Umformtemperatur (z.B. 350 - 450°C) erwärmt, wobei die Erwärmung auch in aufeinander folgenden Erwärmungsstufen 9 und 10 (Fig. 4) erfolgen kann. Der Rohling 7 wird also in die erste Erwärmungsstufe 9 eingebracht, dort entsprechend vorgewärmt, in der Stufe 10 weiter erwärmt und dann im Bereich der Stufe 11 in der Negativform umgeformt. Mittels des Stempels 12 wird der Rohling 7 in die Negativform (Formmulde) 13 eingepreßt und erhält dort die endgültige Form. Die Preßgeschwindigkeit kann dabei im Bereich zwischen 2 und 80 mm/s liegen. Der Preßdruck wurde bei verschiedenen Versuchen mit 120 MPa bemessen. Während einer darauffolgenden Nachdruckphase (Preßdruck ist annähernd 90 MPa) wird das Werkzeug mit Druckluft unter die Glasübergangstemperatur von PAEK (143°C) gekühlt. Nach dem Öffnen des Fließpreßwerkzeuges kann die fertige Corticalis-Schraube entnommen werden.

Bei einer nachfolgenden Analyse einer so hergestellten Schraube hat sich gezeigt, daß jeweils optimale Werte erzielt werden können. Dies ergibt sich aus dem hohen Faseranteil, dem Einsatz von Endlosfasern und dem ganz speziellen Warmumformverfahren zur Herstellung der Schraube. Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, richten sich die Fasern im Bereich des Kopfes 2 der Schraube 1 überwiegend in Richtung der Schraubenachse aus. Im Bereich der Schraubenspitze folgen die Fasern im Randbereich der Schraubenkantur (also dem Gewindeverlauf), während in der Kernzone eine zufällig verteilte Faserorientierung vorherrscht.

Bezüglich der mechanischen Eigenschaften ist festzuhalten, daß der Mittelwert der Zugfestigkeit der Corticalis-Schrauben etwa 460 N/mm² beträgt. Die höchsten Zugfestigkeiten wurden mit Schrauben erzielt, die bei hohen Umformgeschwindigkeiten (ungefähr 80 mm/s) und hohen Rohlingtemperaturen (ca. 400°C) hergestellt wurden. Die Torsionsfestigkeit von Schrauben, die aus Rohlingen mit achsparalleler Faserorientierung hergestellt wurden, ist im Schnitt 18% höher als bei Schrauben aus 0°/± 45°-faserorientierten Rohlingen. Die Maximalwerte wurden bei Schrauben gemessen, die bei vergleichsweise tiefen Temperaturen (380°C) und tiefen Umformgeschwindigkeiten (2 mm/s) hergestellt wurden. Der Elastizitätsmodul in Schraubenlängsrichtung ist nicht konstant, sondern nimmt zur Spitze hin stark ab. Die E-Moduli variieren zwischen 5 und 23 GPa, wobei Schrauben, die aus Rohlingen mit einer 0°-Faserorientierung hergestellt wurden, tendenziell steifer sind. Dies ist auch eindeutig dem schematischen Diagramm nach Fig. 3 zu entnehmen. Die von der Diagrammlinie dargestellte Steifigkeit nimmt in Richtung des Schraubenkopfes zu, wobei gerade in einem bestimmten Bereich auf die Länge des mit dem Gewinde versehenen Schaftes 5 gesehen ein Knick in dieser Linie gegeben ist. Gerade in diesem Bereich, wie auch der Fig. 2 entnommen werden kann, endet die im Kernbereich vorgesehene achsparallele Faserorientierung.

Am Beispiel einer Corticalis-Schraube ist aufgezeigt worden, daß durch Fließpressen von langfaserverstärkten Thermoplasten in einem Warmumformverfahren auch Bauteile mit komplexen Geometrien hergestellt werden können. Die Faserorientierungsverteilung als die bestimmende Größe für die mechanischen Eigenschaften läßt sich durch geeignete Wahl der Faserorientierung im Rohling in gewissen Grenzen steuern. Die übrigen untersuchten Prozeßparameter (Umformgeschwindigkeit und Umformtemperatur) haben einen geringeren Einfluß auf das Fließpreß-Resultat.

Die Zugfestigkeit von fließgepreßten PAEK-Faserverstärkten Schrauben liegt im Schnitt etwa 30% unter derjenigen vergleichbarer Stahlschrauben. Eine durchschnittliche Bruchkraft von 3200 N ist für Osteosynthese-Anwendungen ausreichend, da eine entsprechende Schraube schon bei einer Zugkraft von 800 - 1300 N aus dem Knochen herausgezogen wird.

Die ISO-Norm 6475 verlangt für Stahlschrauben mit vergleichbaren Dimensionen ein minimales

Bruchdrehmoment von 4,4 Nm und einen Torsionswinkel von mindestens 180°. Solche Vorgaben können mit Schrauben aus faserverstärkten Thermoplasten nicht erfüllt werden (maximal 1,3 Nm). Versuche haben allerdings gezeigt, daß ein Überdrehen und damit eine Zerstörung der Schraube beim Eindrehen in den Knochen ausgeschlossen ist, da das Gewinde im Knochen schon bei einem Drehmoment von ca. 0,8 Nm zerstört wurde. Der langsame Abfall der Restfestigkeit nach dem Primärversagen würde auch noch nach einem Bruch ein Ausdrehen der beschädigten Schraube aus dem Knochen erlauben.

Mit einem Elastizitätsmodul zwischen 5 und 23 GPa ist die fließgepreßte Corticalis-Schraube in ihrem elastischen Verhalten dem Knochen ähnlich. Die Steifigkeit in Längsrichtung nimmt zur Spitze hin deutlich ab (abfallender Steifigkeitsgradient). Im eingeschraubten Zustand liegt damit der steife Teil der Schraube (Kopfbereich) corticalisnah und somit an der steifsten Stelle des behandelten Knochens. Mit einer solchen Steifigkeitsverteilung kann eine weitgehend an die Knochenstruktur angepaßte Krafteinleitung erreicht werden.

Mit der vorliegenden Erfindung ist erstmals die Möglichkeit geschaffen worden, Bauteile aus faserverstärkten Thermoplasten, welche z.B. eine besondere Ausbildung eines Gewindes, eines Kopfes, einer Form usw. haben, in einem Warmumformverfahren herzustellen und über die Materialeigenschaften, insbesondere die exakte Ausrichtung von Fasern, eine zum Anwendungsbereich kompatible Konstruktion zu erreichen.

In der vorstehenden Beschreibung wurde von einem Fließpreßverfahren ausgegangen, welches praktisch nur in einer Richtung wirksam ist. Der Rohling wird dabei auf eine entsprechende Temperatur (teigartiger bzw. honigartig fließender Zustand) gebracht und dann in eine Negativform eingepreßt. Im Rahmen der Erfindung ist es auch möglich, gerade bei der Herstellung von streifen-, schienen- oder plattenartigen Teilen, aber auch bei schraubenartigen oder sonstigen Verbindungselementen und auch bei besonderen Formen von Teilen oder bei bestimmter Ausgestaltung von Bolzen usw., ein Gegentaktfließpreßverfahren anzuwenden. Es kann dann unter Umständen durch mehrfaches Hin- und Herpressen, also durch ein- oder mehrfache Bewegungsumkehr der Preßrichtung, eine gewünschte Faserorientierung und Faserverteilung erzielt werden. Weitere Details dazu werden noch anhand der Fig. 6 und 7 näher erläutert. Das Gegentaktfließpreßverfahren kann gerade dann von besonderer Bedeutung sein, wenn im entsprechenden Teil beispielsweise Sacklöcher, Durchgangsöffnungen, Einbuchtungen oder besondere Formgebungen vorgesehen sind. Dann kann der spezielle Verlauf der Fasern beeinflusst und somit der herzustellende Bauteil gerade in jenem Bereich besonders verstärkt ausgeführt werden, in welchem die besondere Verstärkung eben notwendig ist.

Als Beschichtung bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Einsatz von Kohlenstoff oder Graphit vorgesehen. Diese Beschichtungen bzw. Trennmittel werden bisher praktisch nur für den Metallbereich und nicht für Kunststoffe benutzt. Hier ergeben sich zusätzliche Vorteile, da Graphit im Gegensatz zu den üblichen Trennmitteln für Kunststoffe biokompatibel ist.

In Fig. 2 ist eine in axialer Ausrichtung gesehene nur kurze Öffnung für einen Angriff 3 vorgesehen. Es ist im Rahmen der Erfindung auch möglich, hier ein entsprechend tieferes Sackloch oder aber auch eine axial durchgehende Öffnung vorzusehen, um ein entsprechendes Drehwerkzeug einzusetzen. Dadurch könnte zusätzlich zu den bereits vorhandenen Werten bei der Torsionsfestigkeit ein höheres Eindrehmoment überwunden werden, da ein entsprechendes Werkzeug in entsprechend lange Einsteckkanäle eingesetzt werden kann. Da die Herstellung einer solchen Schraube im erfindungsgemäßen Fließpreßverfahren erfolgt, ist diese zusätzliche Formgebung problemlos möglich.

Gerade bei Schienen oder Platten können ebenfalls Durchgangsöffnungen, Einbuchtungen, Sacklöcher usw. vorgesehen werden, welche dann speziell von den Fasern umgeben sind.

Die Faserorientierung in der Schraube 1 nach Fig. 2 bzw. in einem entsprechend anderen Bauteil für einen anderen Einsatzbereich ist grundsätzlich differenziert zu betrachten. Gerade durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen und das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, für jeden speziellen Einsatzzweck eine optimale Faserorientierung am fertiggestellten Bauteil zu ermöglichen. Besonders bei einem hohen Faseranteil von mehr als 50 Vol-% und beim Einsatz von Endlosfasern ergeben sich in vielen Bereichen der Technik, insbesondere im Bereich von Verbindungselementen und im Bereich der Medizintechnik besonders wirkungsvolle Varianten.

In Fig.6 ist in schematischer Darstellung eine Gegentaktfliießpreßverfahren gezeigt, wobei die aufeinanderfolgenden Verfahrensschritte I bis IV ersichtlich sind. Beim Schritt I wird der Rohling 7 in eine Erwärmungsstufe (Abschnitt 9,10) eingesetzt und dort auf die Umformungstemperatur aufgeheizt. Beim Schritt II wird der Rohling in Pfeilrichtung 16 in die Negativform 13 hineingepreßt. Beim Schritt III wird der bereits einmal umgeformte Rohling 7 wieder in entgegengesetzter Richtung (Pfeilrichtung 17) zurückgepreßt. Beim Schritt IV wird dann der zwei- oder mehrfach umgeformte Rohling zu dem fertigen Bauteil endverdichtet, abgekühlt und dann entformt.

Mittels in die Negativform 13 eingesetzter bzw. diese durchdringender Bolzen 15 können Bauteile mit Durchgangsöffnungen 14 hergestellt werden, wobei gerade durch das Gegentaktfliießpreßverfahren der Rohling mehrfach an diesen Bolzen 15 vorbeigedrückt wird. Es ergibt sich hier also ein ganz spezieller Verlauf der Fasern 6, wie dies auch aus der Fig. 7 zu ersehen ist. Die gleiche oder ähnliche Wirkung ergibt sich auch, wenn an den Längs- und/oder Seitenbegrenzungen des als Montageteil 18

ausgebildeten Bauteiles vorstehende Abschnitte vorhanden wären. In den üblicherweise geschwächten Zonen A ergibt sich so eine dichtere Anordnung der Fasern 6, so daß in diesen Zonen die gleiche Festigkeit oder Steifigkeit wie in den anderen Bereichen B eines solchen Bauteiles ergibt.

Eine solche Ausführung eines Bauteiles eignet sich in hervorragender Weise für Osteosyntheseplatten, welche dann z.B. im Zusammenwirken mit einer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schraube eingesetzt werden kann. Die gleichen Vorteile der Biokompatibilität treffen dann natürlich auch auf diese Platten zu, wobei außerdem die Festigkeit und Steifigkeit in keiner Weise gegenüber den bisher hauptsächlich eingesetzten Platten aus rostfreiem Stahl zurücksteht.

Beim Gegentaktfießpressen sind verschiedene zusätzliche Parameter möglich, durch welche die Vorherbestimmbarkeit des Faserverlaufes und somit der Anpassung der Festigkeit und Steifigkeit auf die Gestalt des Bauteiles noch weiter verbessert werden kann. So können die Anzahl der Takte bzw. Gegentakte, die Taktlänge, die Taktgeschwindigkeit, der Druck und der Gegendruck eingestellt werden. Die Schritte II und III können nach Belieben wiederholt werden, wobei bei jedem Takt bzw. Gegentakt die Taktweglänge neu gewählt werden kann. Die Zentrierung des Bauteiles beim Schritt IV muß nicht unbedingt erfolgen. Alle Parameter können in den Schritten II bis IV beliebig variiert werden.

Die Endlosfasern werden bei einem solchen Verfahren nicht übermäßig beansprucht, so daß sie nicht mehrfach brechen. Der Übergang von Stellen mit stark gerichteten Fasern und Stellen mit homogener Faserverteilung ist kontinuierlich. Das Verfahren erlaubt im Gegensatz zu einer bekannten Laminieretechnik auch nicht-blechförmige Bauteile herzustellen. Es werden Geometrien ermöglicht, welche sonst nur im Spritzgußverfahren vorkommen. Dabei werden nach der Erfindung sogar wesentlich höhere Festigkeiten erreicht. Es ist damit auch möglich geworden, Bauteile mit Löchern, Hinterschneidungen usw. herzustellen. Es ist möglich, die Faserorientierung so zu optimieren, daß die Kapazität derselben, z.B. in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften, voll ausgenutzt werden können. Das Verfahren erlaubt eine Composite-Verarbeitung, die der Enlofsaserverstärkung gerecht wird. In einem Bauteil kommen Stellen mit isotropen und anisotropen Eigenschaften nebeneinander vor, ohne daß eine Grenzfläche vorhanden ist. Da Grenzflächen bzw. Nahtstellen auch Schwachstellen sind, wird durch die Erfindung u.a. auch die Anfälligkeit des Bauteiles auf Ermüdung verringert.

Beim Gegentaktfießpreßverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung sind noch weitere Varianten denkbar. So könnte ein Taktvorgang nicht nur in einer Richtung ausgeführt werden, sondern auch unter Verwendung von zwei oder drei Hauptachsen. Weiteres wäre es denkbar, die in Fig. 6 gezeigten Stifte erst nach der Homogenisierung des Rohlings, also nach einem oder mehreren Schritten II oder

III einzuschieben. Auch denkbar wäre ein bereits homogenisierter Rohling, der also schon in einer Vorstation ein oder mehrfach umgeformt worden ist.

Im Rahmen der Erfindung ist es auch möglich, Rohlinge einzusetzen, welche aus in deren Längsrichtung verlaufenden Schichten unterschiedlicher Faserorientierung bestehen. Es wäre auch denkbar, einen Rohling (auch unter Fertigung von vorerst Stangenmaterial beliebigen Querschnittes) aus mehr als einem Polymerverbund einzusetzen. In einem solchen Falle könnte der Rohling aus mehreren Schichten mit unterschiedlichem Matrixwerkstoff und unterschiedlicher Anordnung und/oder unterschiedlichem Vol%-Anteil und/oder unterschiedlichem Fasermaterial und/oder unterschiedlicher Länge der Fasern bestehen. Wenn Endlosfasern eingesetzt werden, dann weisen diese in der Regel eine Länge auf, welche wenigstens der Länge des Rohlings 7 entspricht, wie er in Anpassung an den fertigen Bauteil vom Stangenmaterial abgetrennt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Bauteilen aus faserverstärkten Thermoplasten, wobei vorerst ein aus Kurz-, Lang- und/oder Endlosfaser (6) und einem Thermoplast gebildeter Rohling (7) vorgefertigt und dieser Rohling (7) in einem Warmumformverfahren unter Druck in einer Negativform in die endgültige Gestalt des Bauteiles gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohling (7) zunächst in einer Erwärmungsstufe auf Umformtemperatur erwärmt und dann durch Fließpressen in die Negativform (13) eingepreßt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von auf Zug, Biegung und/oder Torsion beanspruchten Bauteilen aus faserverstärkten Thermoplasten, wobei vorerst ein mit einem Faseranteil von mehr als 50 Vol-% und unter zumindest überwiegendem Einsatz von Endlosfasern und einem Thermoplast gebildeter Rohling (7) vorgefertigt und dieser Rohling in einem Warmumformverfahren unter Druck in einer Negativform in die endgültige Gestalt des Bauteiles gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohling (7) zunächst in einer Erwärmungsstufe auf Umformtemperatur erwärmt und dann durch Fließpressen in die Negativform (13) gepreßt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohling (7) als Stangenmaterial vorgefertigt und vor dem Warmumformverfahren in für den endgültigen Bauteil erforderliche Längen zugeschnitten wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß Endlosfasern (6) in einer Länge eingesetzt werden, welche wenigstens der Länge des Rohlings für den endgültigen Bauteil entspricht.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohling (7) aus in dessen Längsrichtung verlaufenden Schichten unterschiedlicher Faserorientierung umgeformt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohling (7) aus mehr als einem Polymerverbund, z.B. mit mehreren Schichten mit unterschiedlichem Matrixwerkstoff und unterschiedlicher Anordnung und/oder unterschiedlichem Vol%-Anteil und/oder unterschiedlichem Fasermaterial und/oder unterschiedlicher Länge der Fasern, umgeformt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohling (7) durch Gegentaktfießpreßverfahren in den endgültigen Bauteil umgeformt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß beim Fließ- oder Gegentaktfießpreßverfahren der Rohling (7) in der Erwärmungsstufe auf eine Umformtemperatur von z.B. 350 - 450°C erwärmt und dann in die Negativform (13) eingepreßt wird, wobei während einer

Nachdruckphase eine Abkühlung unter die Glasübergangstemperatur des Thermoplasts von z.B. 143°C erfolgt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß beim Warmumformverfahren als Trennmittel Kohlenstoff oder Graphit eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohling (7) aus mit Kohlenstoffasern (6) verstärktem PAEK (Poly-Aryl-Ether-Ketone) verarbeitet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß bei zumindest einem Anteil an Endlosfasern (6) diese im Rohling (7) achsparallel verlaufen.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß bei zumindest einem Anteil an Fasern (6) diese im Rohling (7) eine Ausrichtung von 0 bis zu 90° aufweisen.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern (6) eine Länge von mehr als 3 mm aufweisen.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern beim Fließpressen oberflächendeckend vom Matrixmaterial umschlossen werden.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Preßtemperatur und die Preßgeschwindigkeit als Variable zur Veränderung der Lage und Ausrichtung der Fasern im fertigen Bauteil eingestellt werden.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Bauteile bei der Warmumformung eine zusätzliche Oberflächenversiegelung erhalten.
17. Bauteil aus faserverstärkten Thermoplasten, hergestellt nach einem Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 16, gekennzeichnet durch einen in Anpassung an die Gestalt und den Einsatz des Bauteiles vorherbestimmten Verlauf der Fasern zur Erzielung von Bereichen mit lokal vorherbestimmten Steifigkeiten und Festigkeiten.
18. Bauteil nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß dieser als Verbindungselement mit einem Angriffsende für ein Werkzeug und einem Gewindeschaft (5) ausgeführt ist, und daß die Steifigkeit des Verbindungselementes durch unterschiedliche Faserorientierung vom Angriffsende zum freien Ende hin variiert.

19. Bauteil nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern (6) vom Angriffsende her bis über die unmittelbar daran anschließenden Gewindegänge (4) zumindest annähernd parallel zur Mittelachse des Bauteiles verlaufen, wogegen die Fasern (6) im restlichen Gewindeabschnitt oberflächennah der Gewindekontur in Achsrichtung des Bauteiles folgen, im Kernbereich dieses Abschnittes jedoch eine zum freien Ende hin zunehmend zufällig verteilte Faserorientierung vorgesehen ist..

20. Bauteil nach den Ansprüchen 18 und 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Steifigkeit des Bauteiles durch unterschiedliche Faserorientierung vom Angriffsende her gesehen zum freien Ende hin stufenförmig oder kontinuierlich abnimmt.

21. Bauteil nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß im Bauteil wenigstens ein Sackloch oder eine Durchgangsöffnung, z.B. zum Einsatz eines Drehwerkzeuges oder zum Durchführen von Befestigungsmitteln, vorgesehen ist.

22. Bauteil nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Sackloch oder die Durchgangsöffnung bei der Herstellung des Bauteiles eingeformt ist.

23. Bauteil nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Bauteil als für den medizinischen Einsatz strukturkompatible Corticalis- oder Spongiosa-Schraube ausgebildet ist.

24. Bauteil nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß dieser als streifen- oder plattenförmiger Montageteil (18) mit einer oder mehreren Durchgangsöffnungen (14) und/oder über die Längs- bzw. Seitenbegrenzungen vorstehenden Abschnitten ausgebildet ist, wobei die Steifigkeit und Festigkeit über dessen ganze Länge und/oder Breite und/oder Durchmesser vorherbestimmt ist.

25. Bauteil nach den Ansprüchen 17 oder 24, dadurch gekennzeichnet, daß der als Montageteil (18) ausgebildete Bauteil durch dichtere Anordnung von Fasern (6) im Bereich von Durchgangsöffnung (14) und/oder vorstehenden Abschnitten in diesen üblicherweise geschwächten Zonen die gleiche Festigkeit und Steifigkeit aufweist wie in anderen Bereichen des Bauteiles.

26. Bauteil nach den Ansprüchen 17, 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Bauteil als Osteosyntheseplatte, z.B. für den Einsatz mit einer Corticalis- oder Spongiosa-Schraube, ausgebildet ist.

Fig. 1

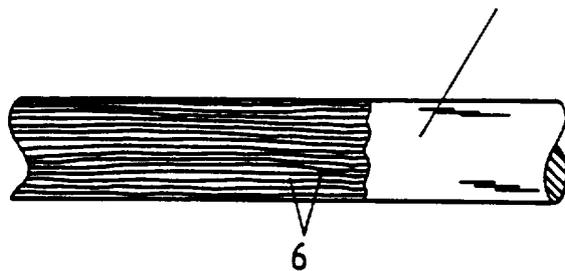


Fig. 2

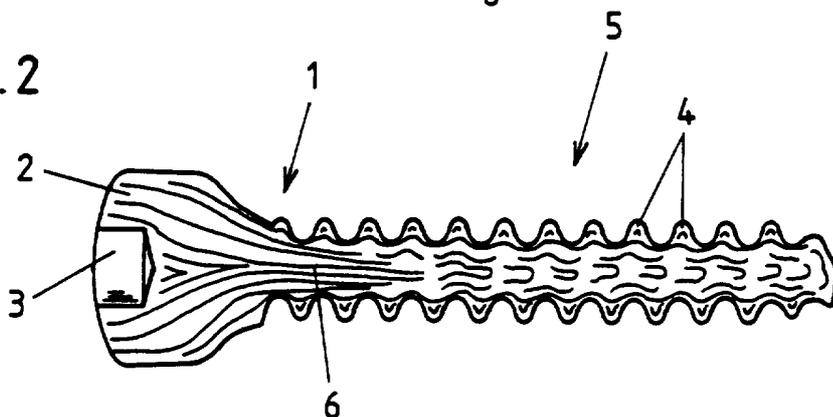


Fig. 3

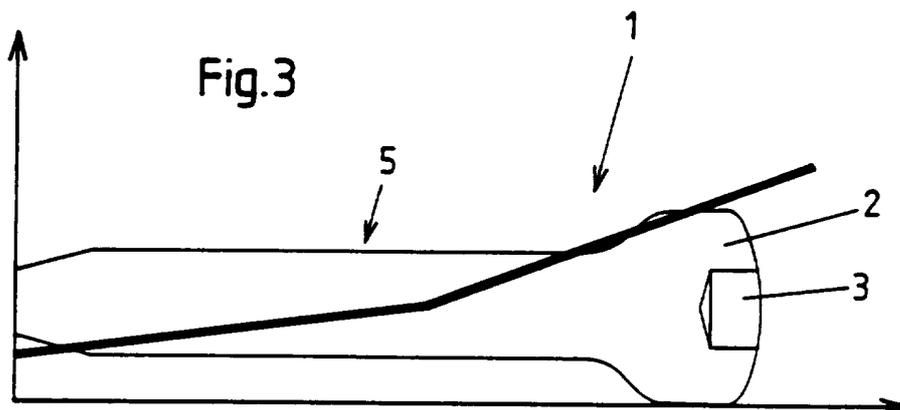


Fig. 4

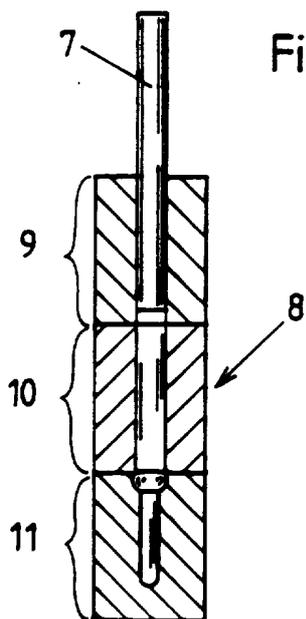


Fig. 5

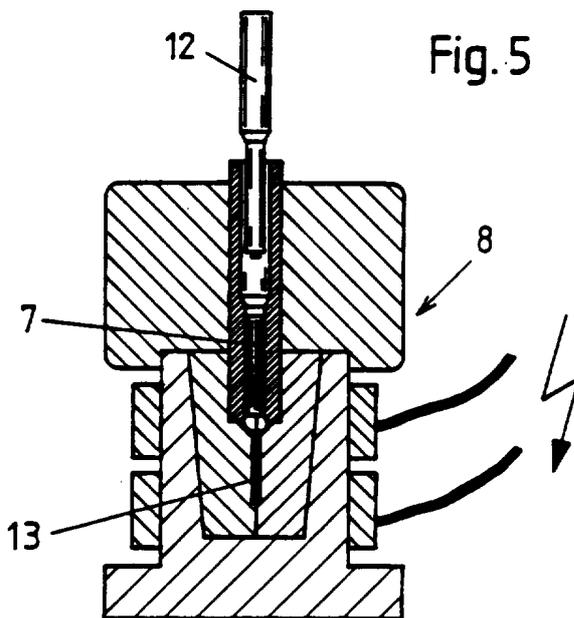


Fig. 6

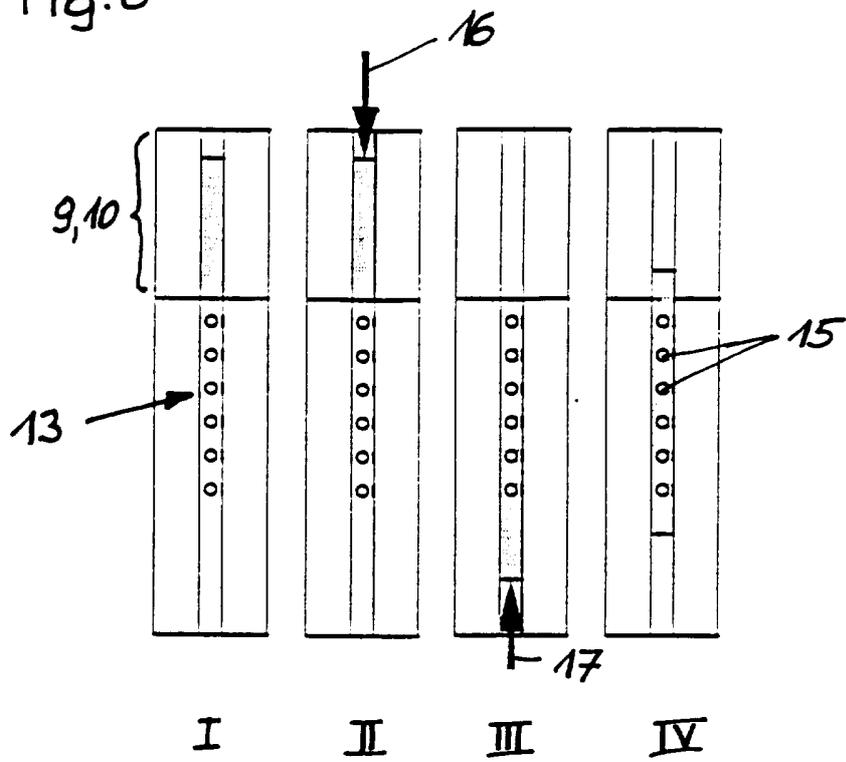
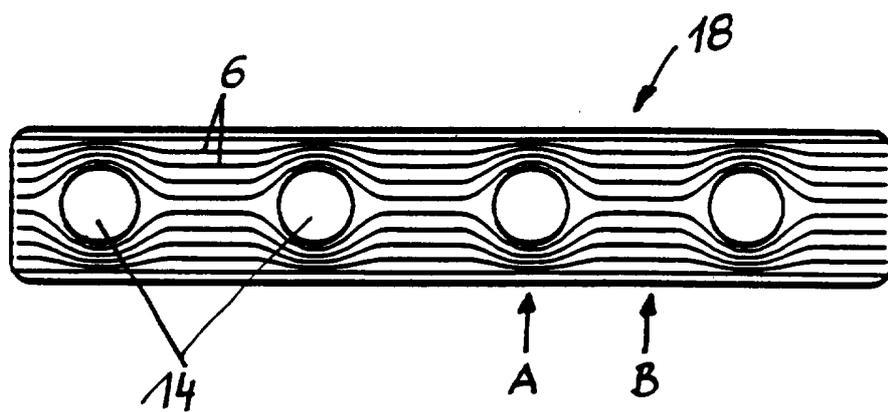


Fig. 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No PCT/EP 95/04992

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B29C70/40 B29C70/08 B29K101/12 B29L1/00 //A61B17/68

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)

IPC 6 B29C

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,89 00649 (NORTHROP CORP) 26 January 1989 see page 14, line 15 - page 17, line 3; figures ---	1-5,8, 10-14, 17,21,22
X	WO,A,91 02906 (TEXTRON INC) 7 March 1991 see claims 10-21; figures ---	1-5,8, 10-14, 17,18, 21,22
X	US,A,3 859 409 (COONROD WILLIAM C) 7 January 1975 see column 7, line 9 - line 13 ---	1-4,8, 10, 12-14, 17,21
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

22 April 1996

Date of mailing of the international search report

29. 04. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Wallene, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP 95/04992

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 373 294 (FUKUVI CHEM IND CO) 20 June 1990 see column 8, line 11 - column 10, line 53 ---	1-4,8, 10-14, 17,21,22
X	EP,A,0 376 472 (TORAY INDUSTRIES) 4 July 1990 see the whole document ---	1,2,8, 10,12-15
X	US,A,4 655 777 (DUNN RICHARD L ET AL) 7 April 1987 see column 11, line 1 - line 61 ---	17,23, 24,26
A	WO,A,94 07425 (SMITH & NEPHEW RICHARDS INC) 14 April 1994 see the whole document ---	17-26
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 087 (M-372), 17 April 1985 & JP,A,59 215821 (MITSUBISHI JUKOGYO KK), 5 December 1984, see abstract ---	1-5, 11-13
A	DE,A,37 39 582 (UBE INDUSTRIES) 9 June 1988 see column 2, line 63 - line 68 -----	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat	Application No
PCT/EP 95/04992	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-8900649	26-01-89	US-A- 4863330	05-09-89
		AU-B- 2422088	13-02-89
		EP-A- 0324848	26-07-89
		JP-T- 2501086	12-04-90

WO-A-9102906	07-03-91	NONE	

US-A-3859409	07-01-75	NONE	

EP-A-0373294	20-06-90	JP-A- 2286226	26-11-90
		JP-A- 2162020	21-06-90
		JP-A- 2162021	21-06-90
		JP-B- 7059383	28-06-95
		JP-A- 2162022	21-06-90
		DE-D- 68919466	05-01-95
		DE-T- 68919466	29-06-95
		US-A- 5209888	11-05-93

EP-A-0376472	04-07-90	JP-A- 2143810	01-06-90
		CA-A- 2003561	24-05-90
		DE-D- 68922979	13-07-95
		DE-T- 68922979	21-12-95
		US-A- 5151322	29-09-92

US-A-4655777	07-04-87	CA-A- 1261991	26-09-89
		EP-A- 0146398	26-06-85
		JP-A- 60153868	13-08-85

WO-A-9407425	14-04-94	US-A- 5348026	20-09-94
		AU-B- 5349494	26-04-94
		CA-A- 2145071	14-04-94
		EP-A- 0681459	15-11-95
		JP-T- 8502185	12-03-96

DE-A-3739582	09-06-88	JP-A- 63224842	19-09-88
		JP-C- 1652098	30-03-92
		JP-B- 3016211	05-03-91
		JP-A- 63137539	09-06-88
		CA-A- 1298060	31-03-92
		US-A- 4879074	07-11-89

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat: s Aktenzeichen

PCT/EP 95/04992

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B29C70/40 B29C70/08 B29K101/12 B29L1/00 //A61B17/68

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B29C

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,89 00649 (NORTHROP CORP) 26.Januar 1989 siehe Seite 14, Zeile 15 - Seite 17, Zeile 3; Abbildungen ---	1-5,8, 10-14, 17,21,22
X	WO,A,91 02906 (TEXTRON INC) 7.März 1991 siehe Ansprüche 10-21; Abbildungen ---	1-5,8, 10-14, 17,18, 21,22
X	US,A,3 859 409 (COONROD WILLIAM C) 7.Januar 1975 siehe Spalte 7, Zeile 9 - Zeile 13 --- -/--	1-4,8, 10, 12-14, 17,21

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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

22. April 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29. 04. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Wallene, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat: s Aktenzeichen
PCT/EP 95/04992

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 373 294 (FUKUVI CHEM IND CO) 20.Juni 1990 siehe Spalte 8, Zeile 11 - Spalte 10, Zeile 53 ---	1-4,8, 10-14, 17,21,22
X	EP,A,0 376 472 (TORAY INDUSTRIES) 4.Juli 1990 siehe das ganze Dokument ---	1,2,8, 10,12-15
X	US,A,4 655 777 (DUNN RICHARD L ET AL) 7.April 1987 siehe Spalte 11, Zeile 1 - Zeile 61 ---	17,23, 24,26
A	WO,A,94 07425 (SMITH & NEPHEW RICHARDS INC) 14.April 1994 siehe das ganze Dokument ---	17-26
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 087 (M-372), 17.April 1985 & JP,A,59 215821 (MITSUBISHI JUKOGYO KK), 5.Dezember 1984, siehe Zusammenfassung ---	1-5, 11-13
A	DE,A,37 39 582 (UBE INDUSTRIES) 9.Juni 1988 siehe Spalte 2, Zeile 63 - Zeile 68 -----	9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat s Aktenzeichen

PCT/EP 95/04992

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-8900649	26-01-89	US-A- 4863330	05-09-89
		AU-B- 2422088	13-02-89
		EP-A- 0324848	26-07-89
		JP-T- 2501086	12-04-90

WO-A-9102906	07-03-91	KEINE	

US-A-3859409	07-01-75	KEINE	

EP-A-0373294	20-06-90	JP-A- 2286226	26-11-90
		JP-A- 2162020	21-06-90
		JP-A- 2162021	21-06-90
		JP-B- 7059383	28-06-95
		JP-A- 2162022	21-06-90
		DE-D- 68919466	05-01-95
		DE-T- 68919466	29-06-95
		US-A- 5209888	11-05-93

EP-A-0376472	04-07-90	JP-A- 2143810	01-06-90
		CA-A- 2003561	24-05-90
		DE-D- 68922979	13-07-95
		DE-T- 68922979	21-12-95
		US-A- 5151322	29-09-92

US-A-4655777	07-04-87	CA-A- 1261991	26-09-89
		EP-A- 0146398	26-06-85
		JP-A- 60153868	13-08-85

WO-A-9407425	14-04-94	US-A- 5348026	20-09-94
		AU-B- 5349494	26-04-94
		CA-A- 2145071	14-04-94
		EP-A- 0681459	15-11-95
		JP-T- 8502185	12-03-96

DE-A-3739582	09-06-88	JP-A- 63224842	19-09-88
		JP-C- 1652098	30-03-92
		JP-B- 3016211	05-03-91
		JP-A- 63137539	09-06-88
		CA-A- 1298060	31-03-92
		US-A- 4879074	07-11-89