



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 652 072 A5

⑤① Int. Cl.⁴: B 29 C 65/72

// B 29 C 65/02, 53/42

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑫① Gesuchsnummer: 888/81

⑫② Anmeldungsdatum: 10.02.1981

⑫③ Priorität(en): 14.02.1980 US 121365

⑫④ Patent erteilt: 31.10.1985

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.10.1985

⑫⑦ Inhaber:
W. L. Gore & Associates, Inc., Newark/DE (US)

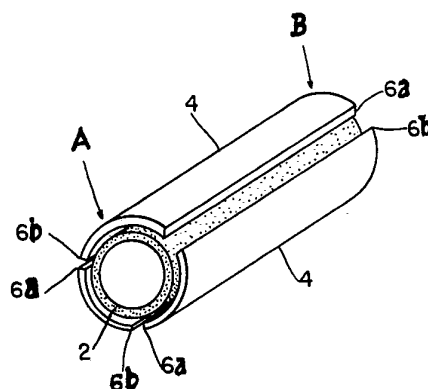
⑫⑦② Erfinder:
Bowman, Jeffery B., Flagstaff/AZ (US)

⑫⑦④ Vertreter:
Scheidegger, Zwicky & Co., Zürich

⑫⑤④ **Produkt aus Polytetrafluoräthylen und Verfahren zu seiner Herstellung.**

⑫⑤⑦ Bei diesem Produkt ist der Feinbau auch an den Verbindungsstellen virtuell ununterbrochen.

Um den ursprünglichen Feinbau aus Fibrillen und Knötchen auch an den Verbindungsstellen oder Nähten aufrecht zu erhalten, werden bei der Herstellung die Segmente durch mechanische Mittel in enge Berührung miteinander gebracht und in jeder Richtung daran gehindert zu schrumpfen, wobei zweckmässig senkrecht zur Naht eine Kraft ausgeübt wird. Die so gehaltenen Segmente werden auf eine Temperatur oberhalb der kristallinen Schmelztemperatur der Segmente während einer bestimmten Zeitspanne erhitzt. Beim Abkühlenlassen der Segmente unter deren kristalline Schmelztemperatur werden sie immer noch in enger Berührung gehalten. Zur Herstellung eines Rohrs erfolgt ein sorgfältiges Anlegen der Segmente (4) rund um einen Dorn (2) und ein Umhüllen des Ganzen mit einer Hülle aus expandiertem Polytetrafluoräthylen hoher Festigkeit.



PATENTANSPRÜCHE

1. Aus einer Vielzahl von Einzelsegmenten aus expandiertem Polytetrafluoräthylen zusammengesetztes Produkt, bei welchem jedes der Segmente einen Feinbau aus durch Fibrillen verbundenen Knötchen hat, derart dass der Feinbau an der Verbindungsstelle virtuell ununterbrochen ist.

2. Verfahren zur Herstellung des Produktes nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

a) Bewirken, dass die einzelnen Segmente aus expandiertem Polytetrafluoräthylen durch mechanische Mittel in enger Berührung gehalten werden,

b) Bewirken, dass die Segmente in jeder Richtung daran gehindert werden, zu schrumpfen,

c) Erhitzen der so gehaltenen Segmente auf eine Temperatur oberhalb der kristallinen Schmelztemperatur der Segmente und anschliessend

d) Abkühlenlassen der Segmente unter deren kristalline Schmelztemperatur, wobei sie immer noch in enger Berührung gehalten werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Segmente durch deren sorgfältiges Anlegen rund um einen Dorn und spiralförmiges Umhüllen der so gebildeten Schichten mit einer Hülle aus expandiertem Polytetrafluoräthylen in enger Berührung gehalten werden.

Die Erfindung betrifft ein aus einer Vielzahl von Einzelsegmenten aus expandiertem Polytetrafluoräthylen zusammengesetztes Produkt, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Polytetrafluoräthylen hat bekanntlich eine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit, chemische Beständigkeit, hohen Isolationswiderstand, geringe Adhäsionsneigung und gute Selbstschmiereigenschaften. Dieses Polymere ist auf vielen Gebieten weit verbreitet, z. B. Medizin, Industrie, Sport und Unterhaltung. Zur Herstellung hochgradig poröser, hochfester, geformter Polytetrafluoräthylen-Gegenstände kann man gemäss US-PS 3 953 566 hochkristallines, feines Polytetrafluoräthylen-Pulver mit einem flüssigen Schmiermittel vermischen, dieses Gemisch durch eine Öffnung mit der gewünschten Querschnittsform hindurch extrudieren und darauf den geformten Gegenstand in einer Richtung oder mehreren Richtungen mit Geschwindigkeiten von mehr als 10%/s expandieren.

Die so hergestellten Erzeugnisse haben in grossem Umfange Anklang gefunden, z. B. in der Industrie, Medizin, Elektrotechnik und Bekleidungsindustrie. Die Anwendbarkeit des Verfahrens der US-PS ist dadurch etwas begrenzt, dass es sich nicht leicht an die Herstellung grosser Gegenstände mit komplexen Querschnitten anpassen lässt. Ein Bedarf für solche Gegenstände besteht z. B. bei industriellen Filtrationsanlagen und in der Gefässchirurgie. Grosse Verbundgegenstände lassen sich zwar durch Verbinden kleinerer Gegenstände herstellen, z. B. durch Nähen, Schweißen oder Kleben, weisen aber an der Verbindungsstelle eine Diskontinuität auf. Das braucht auf vielen Anwendungsgebieten nicht zu stören. Auf anderen Anwendungsgebieten wie z. B. der Filtration und beim Ersatz von Körperteilen ist es jedoch ausserordentlich wichtig, dass die Struktur über den ganzen Gegenstand hinweg so gleichförmig wie möglich ist. So wird z. B. beim genannten Schweißen oder Kleben ein dichter, nichtporöser Bereich erzeugt. Beim Nähen dagegen können Bereiche entstehen, die eine grössere Porosität haben als der übrige Teil des Gegenstands. Die gemäss der US-PS hergestellten Produkte weisen einen Feinbau aus Knötchen und

Fibrillen auf, was bei Filtermedien und Oberflächen besonders erwünscht ist, die mit Blut und anderen Körperflüssigkeiten in Berührung kommen.

Gegenüber diesen bekannten Produkten betrifft die vorliegende Erfindung ein aus einer Vielzahl von Einzelsegmenten aus expandiertem Polytetrafluoräthylen zusammengesetztes Produkt, bei welchem jedes der Segmente einen Feinbau aus durch Fibrillen verbundenen Knötchen hat, derart dass der Feinbau an der Verbindungsstelle virtuell ununterbrochen ist.

Weiter betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung solcher Produkte. Es besteht im Verbinden von Segmenten kleinerer Gegenstände. Letztere werden dicht zusammengehalten, und ihre Temperatur wird über die kristalline Schmelztemperatur der Segmente erhöht. Man lässt sie dann unter die kristalline Schmelztemperatur, z. B. auf Raumtemperatur, abkühlen. Im Verbindungsbereich bleibt so der genannte Feinbau virtuell ununterbrochen.

Bevorzugte Ausführungsformen des Erfindungsgegenstandes sind nachstehend anhand der Zeichnungen näher beschrieben, dabei zeigen:

Fig. 1 ein grosses, aus kleinen Teilen zusammengesetztes Polytetrafluoräthylen-Rohr schematisch; und

Fig. 2 bis 4b elektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Rohroberflächen.

Das Verbinden von zwei Polytetrafluoräthylen-Teilen, indem letztere in Berührung miteinander gehalten und über die kristalline Schmelztemperatur des Polytetrafluoräthylens erhitzt werden, ist bekannt. Das hat jedoch allgemein zu einer festen, nicht-porösen Verbindungsstelle geführt. Hier wird jedoch der genannte Feinbau beider Polytetrafluoräthylen-Teile über die Verbindungsstelle hinweg virtuell ununterbrochen gelassen, d. h. es wird ein Produkt ohne veränderten, z. B. nicht porösen Nahtbereich, hergestellt. Im folgenden wird mit «Rand» der zu verbindende Abschnitt des expandierten Polytetrafluoräthylen-Gegenstands und mit «Naht» der so verbundene Bereich bezeichnet. Der Gegenstand kann jede beliebige Querschnittsform haben z. B. wie ein Rohr, ein Stab, eine Platte oder ein Segment. Als Rohr, Stab, Platte, Segment und dergleichen Formen kann Polytetrafluoräthylen-Material z. B. «Gore-Tex» von W. L. Gore & Ass. Inc. Elkton, Maryland (USA) bezogen werden. Die zu verbindenden Gegenstände werden auf die erforderliche Grösse zugeschnitten. Dabei ist sorgfältig sicherzustellen, dass die zu verbindenden Ränder sauber sind, d. h. weder aufgeraut noch schmutzig. Die beiden Ränder werden dann so weit wie möglich einander genähert, d. h. in enge Berührung miteinander gebracht.

Wenn expandiertes Polytetrafluoräthylen über seine kristalline Schmelztemperatur erhitzt wird, ohne es abzustützen, hat das Material das Bestreben zu schrumpfen und zu einer festen Masse zusammenzufallen. Es müssen daher mechanische Mittel verwendet werden, um sicherzustellen, dass die beiden zu verbindenden Gegenstände während des Erwärmens miteinander in Berührung bleiben.

So kann z. B. ein grosses Rohr aus Platten 4 oder Abschnitten einer Anzahl von kleineren Rohren hergestellt werden. Die Platten 4 werden an ihren Rändern 6a, 6b vorbehandelt, um sicherzustellen, dass diese Ränder sauber sind, d. h. weder aufgeraut noch schmutzig. Dann werden die Platten 4 um einen Dorn 2 gelegt. Die Ränder 6a, 6b jeder Platte 4 stossen dicht an die Ränder 6a oder 6b der Nachbarplatte an. Die Enden A, B der Platten werden an diesen Stellen am Dorn 2 fixiert. Das kann auf verschiedenen Wegen erfolgen, z. B. mittels Spannbändern oder Draht, um die Platten am Dorn festzubinden. Auf diese Weise soll verhindert werden, dass sich das Polytetrafluoräthylen beim Erhitzen in Längsrichtung zurückzieht.

Ein Streifen aus expandiertem Polytetrafluoräthylen, z. B. Gore-Tex Expanded Filament (1,9 cm breit, Matrix-Festigkeit in Längsrichtung 4'900 kp/cm²) wird spiralförmig um die Platten 4 am Dorn 2 gewickelt und am Ende des Dorns 2 befestigt, damit er sich nicht abwickeln kann. Beim Erhitzen schrumpft diese Hülle, übt auf die Platten 4 Druck aus und hält die Ränder 6a, 6b in enger Berührung miteinander. Es gibt noch andere Wege, um die Ränder der Platten während des Erhitzens mechanisch zurückzuhalten und miteinander in Berührung zu halten, der beschriebene Weg wird jedoch bevorzugt.

Wesentlich ist, dass während des Sinterns senkrecht zur Naht irgendeine Kraft wirken muss. Wenn sich der um das Rohr gewickelte Film zusammenzieht, liefert er die nötige Kraft.

Zum Erwärmen des umwickelten Rohrs können ein Salzbad, ein Luftofen, ein Strahler oder andere Heizvorrichtungen verwendet werden. Ein Salzbad enthält z. B. ein Natriumnitrit-Nitrat-Gemisch und wird auf einer Temperatur oberhalb der kristallinen Schmelztemperatur der Segmente gehalten. Man entfernt dann das Rohr, bei seiner Abkühlung muss es jedoch noch immer zurückgehalten werden. Die Erwärmungsdauer ändert sich in Abhängigkeit von der jeweiligen Materialmenge und den Harzeigenschaften. Die genaue Zeit zur Herstellung einer optimalen Bindung hängt von einer Anzahl von Faktoren ab wie z. B. die Materialmenge und die Konfiguration der herzustellenden Form. Diese Zeit lässt sich jedoch mit einem Mindestmass von Erfahrung leicht bestimmen. Die im folgenden beschriebene Ausgestaltung lässt sich für eine Vielzahl von Formen und Grössen anwenden, wobei es wichtig ist, einen virtuell ununterbrochenen Feinbau quer über jede Verbindungslinie oder Naht aufrecht zu erhalten.

Beispiel 1

Aus gemäss US-PS 3 953 566 hergestellten Rohren mit 20 mm Innendurchmesser wurden drei 120°-Segmente von 6,5 cm Länge abgetrennt. Das Polytetrafluoräthylen-Material war «Fluon 123» (ICI USA), das in Pulverform im Handel ist. Die drei Segmente wurden sorgfältig vorbehandelt, um die Sauberkeit der Stossränder sicherzustellen und dann sorgfältig um ein glattes Rohr gelegt (20 mm Aussendurchmesser, rostfreier Stahl). Die Segmente wurden so angeordnet, dass sie dicht aneinanderstiessen. Sie wurden dann spiralförmig mit einem 1,9 mm breiten Streifen aus einem gemäss US-PS 3 962 153 hergestellten, expandierten Polytetrafluoräthylen-Film umwickelt (Matrix-Festigkeit 4'900 kp/cm²).

Der Dorn wurde dann 12 min in einem Luftofen auf 380 °C erwärmt. Nach der Entnahme aus dem Luftofen kühlte sich der Dorn auf Raumtemperatur ab, wonach das

gebildete Polytetrafluoräthylen-Rohr sorgfältig vom Dorn abgezogen wurde. Im vorliegenden Falle wurde der Wickelfilm sorgfältig vom Rohr entfernt, um die Struktur an der Naht mit dem Elektronenmikroskop untersuchen und fotografieren zu können.

Fig. 2 zeigt unter einem Winkel eine dieser Nähte. Der obere Abschnitt 10 ist eine topografische Ansicht der inneren Oberfläche des Rohrs. Der obere Abschnitt 12 zeigt das Rohr im Querschnitt. In Fig. 2 verläuft die Naht von X nach Y. Die Vergrösserung ist 146:1.

Fig. 3a zeigt die innere Oberfläche des Rohrs. Die Naht verläuft von X nach Y. Die Vergrösserung ist 122:1. Fig. 3b zeigt den Ausschnitt aus Fig. 3a. Die Naht verläuft von X nach Y. Die Vergrösserung ist 610:1.

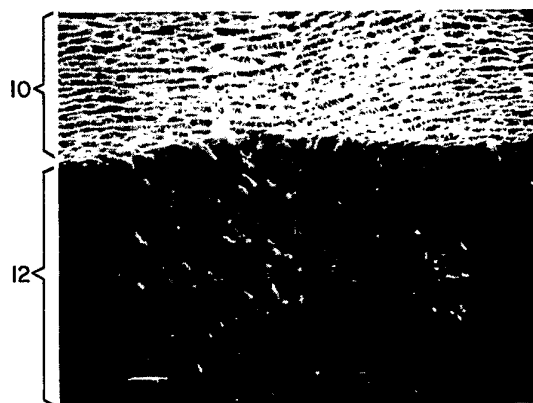
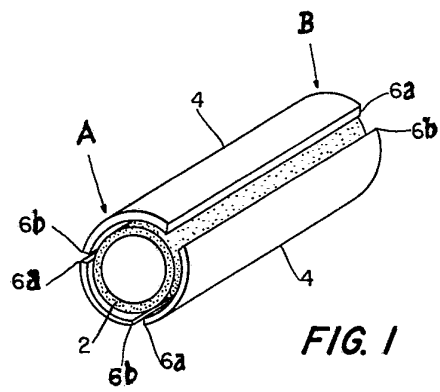
Fig. 4a zeigt die äussere Oberfläche des gemäss dem Beispiel 1 hergestellten Rohrs nach der Entfernung des Films. Die Naht verläuft von X nach Y, und die Vergrösserung ist 90:1. Fig. 4b zeigt den Ausschnitt aus Fig. 4a. Die Naht verläuft von X nach Y, und die Vergrösserung ist 450:1.

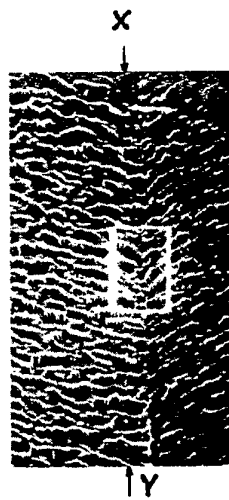
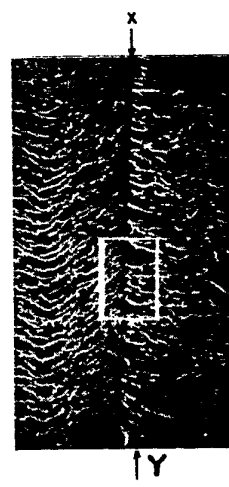
Es überrascht, dass, wie alle diese elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, der Feinbau aus Knötchen und Fibrillen über die Naht hinweg virtuell ununterbrochen ist. Das Verfahren lässt sich ohne grosse Schwierigkeiten auf Rohre mit Durchmessern von mehreren Dezimetern übertragen sowie auf nicht-rohrförmige Querschnitte jeder Art.

Beispiel 2

Platten aus einachsiger expandiertem Polytetrafluoräthylen und einer Dicke von 0,1 bis über 2,5 mm können folgendermassen miteinander verbunden werden: Zuerst werden die Platten in ihrer Expansionsrichtung zurückgehalten. Dann lässt man sie am Ort zwischen 1,6 mm dicken Platten aus Silikonkautschuk (Durometerhärte 60) aneinanderstossen.

Zum Beispiel befinden sich dabei zwei Kautschukplatten auf jeder Seite des Polytetrafluoräthylens, die nicht ganz miteinander zusammenstossen, so dass eine Lücke von etwa 0,25 mm entsteht, was der Naht in den Polytetrafluoräthylen-Platten entspricht. Dann werden die Polytetrafluoräthylen-Platten und Kautschuk-Platten in eine Presse gebracht, deren Platten auf etwa 380 °C erhitzt sind. Die Presse könnte geschlossen werden, um einen sehr schwachen Druck auf die Platten auszuüben, die auf dem Kautschuk sitzen. Das würde die nötige, senkrecht zur Naht wirkende Kraft liefern, dieses Mal in einer ebenen Konfiguration. Nach einer angemessenen Zeitspanne, z. B. etwa 15 min, könnten die elektrischen Heizvorrichtungen der Presse abgeschaltet und die Platten mit einem Druckluftstrom gekühlt werden. Nach dem Abkühlen der Platten auf Raumtemperatur kann der Druck aufgehoben werden. Schliesslich können die Platten herausgenommen werden.



*FIG. 3(a)**FIG. 3(b)**FIG. 4(a)**FIG. 4(b)*