

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B29C 45/00, C08L 81/02, 71/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/43102 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. November 1997 (20.11.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02335 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. Mai 1997 (07.05.97) (30) Prioritätsdaten: 196 19 232.3 13. Mai 1996 (13.05.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DYNEON GMBH [DE/DE]; D-84504 Burgkirchen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MICHEL, Wolfgang [DE/DE]; Bachstrasse 4, D-84489 Burghausen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, 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). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR INJECTION MOULDING OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM SPRITZGIESSEN VON POLYTETRAFLUORETHYLEN (57) Abstract <p>The invention relates to preparations consisting of an, optionally modified, suspension polytetrafluoroethylene and minor quantities of a thermoplastic filler such as polyetheretherketone or polyphenylene sulphide which are suitable for processing by injection moulding. The resultant moulded structures demonstrate a high level of strength, hardness, elasticity, chemical resistance and good anti-friction properties. They are therefore suitable in the construction of chemical apparatus, for plain bearings, seals and electrical components.</p> (57) Zusammenfassung <p>Zubereitungen aus einem gegebenenfalls modifizierten Suspensions-Polytetrafluorethylen und untergeordneten Mengen eines thermoplastischen Füllstoffs wie einem Polyetheretherketon oder Polyphenylensulfid eignen sich zur Verarbeitung durch Spritzgießen. Die so erhaltenen Formkörper zeigen eine hohe Festigkeit, Härte, Elastizität, Chemikalienbeständigkeit und gute Gleiteigenschaften und eignen sich somit im chemischen Apparatebau, für Gleitlager, Dichtungen und elektrische Bauteile.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbajdschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Verfahren zum Spritzgießen von Polytetrafluorethylen

5

Polytetrafluorethylen (PTFE) ist nicht aus der Schmelze
verarbeitbar, da es beim Erreichen des kristallinen
Schmelzpunktes bei 327 °C nicht in einen fließfähigen
10 Zustand übergeht. Dieses Verhalten gilt für das
homopolymere PTFE selbst sowie für sogenannte
"modifizierte" Polymere des Tetrafluorethylens, die ein
weiteres sogenanntes "modifizierendes" Monomeres (oder
mehrere solche Monomere) in einer so geringen Menge
15 - meist ≤ 2 Mol-%, vorzugsweise $\leq 0,5$ Mol-% -
enthalten, daß der Charakter als "nicht aus der
Schmelze verarbeitbar" erhalten bleibt. Solche
Comonomere sind insbesondere Perfluor(alkyl-vinyl)ether
mit einem Perfluoralkylrest von 1 bis 5 C-Atomen,
20 insbesondere Perfluor(n-propyl-vinyl)ether und niedere
Perfluorolefine wie Hexafluorpropen.

Diese Polymere weisen eine scheinbare Schmelzviskosität
von mindestens $1 \cdot 10^8$ Pas bei 380 °C auf, gemessen
25 nach dem Kriechtest [Ajroldi et al., J. Appl. Polym.
Sci., 14 (1970), Seite 79 ff.]. Aufgrund dieser
außerordentlich hohen Schmelzviskosität können solche
Polymere nicht auf konventionellen
Kunststoffverarbeitungsmaschinen plastifiziert werden.
30 PTFE-Formkörper werden deshalb nach
Verarbeitungsverfahren hergestellt, die aus der
Pulvermetallurgie bekannt sind, wie beispielsweise das
Preß-Sinterverfahren oder die Ram- und die
Pastenextrusion. Diese Verfahren erlauben jedoch nicht,

35

komplexere Bauteile herzustellen, wie sie durch Spritzguß gewonnen werden können.

Es ist bekannt, daß hochschmelzende Thermoplaste mit
5 relativ geringen Anteilen an PTFE als Füllstoff im
Spritzguß verarbeitet werden können (EP-B-112 196). Die
so erhaltenen Formkörper zeigen jedoch im wesentlichen
die Eigenschaften des Thermoplasten und nicht die
10 hervorragenden Eigenschaften des PTFE wie sehr hohe
thermische und chemische Beständigkeit, Unbrennbarkeit,
gute elektrische Eigenschaften und niederen
Reibungskoeffizient.

Aus W. Michaeli und J. Knothe, VDI-Z SPECIAL INGENIEUR-
15 WERKSTOFFE, März 1995, Seiten 70 bis 73, ist es
bekannt, Zubereitungen von PTFE mit 30 bis 45 Vol.-%
eines Binders, im wesentlichen Polyoxymethylen oder
Polymethylmethacrylat, durch Pulverspritzgießen zu
verarbeiten. Bei diesem Verfahren wird das PTFE-Pulver
20 mit dem Binder vermischt, zu Granulat aufbereitet, in
der Plastifiziereinheit der Spritzgießmaschine
aufgeschmolzen, in die Kavität des Werkzeuges gespritzt
und dort erstarren gelassen. Aus dem so erhaltenen
Grünling wird dann durch Erhitzen der Binder
25 ausgetrieben und anschließend das so erhaltene
Pulvergerüst durch Freiformsintern auf Enddichte
gebracht. Dieses Verfahren ist nicht nur aufwendig,
sondern hat auch seine Grenzen in der Herstellung
komplexer Bauteile.

30
Es wurde nun gefunden, daß eine Zubereitung aus
gegebenenfalls modifiziertem Suspensions-PTFE mit
untergeordneten Mengen an mindestens einem Füllstoff
durch Spritzguß verarbeitbar ist. Die Menge des

35

- 3 -

Füllstoffs liegt vorzugsweise bei etwa 25 bis etwa 45 Gew.-%, insbesondere bei 30 bis 40 Gew.-%.

Im Gegensatz zu den beim Pulverspritzgießen
5 eingesetzten Bindern verbleiben die erfindungsgemäß
eingesetzten Füllstoffe im Endprodukt. Diese Füllstoffe
weisen vorteilhaft einen Schmelzpunkt von mindestens
300 °C auf. Sie müssen weiterhin bei der
10 Verarbeitungstemperatur und auch bei Raumtemperatur in
den eingesetzten Mengen mit dem PTFE mischbar sein und
bleiben, es darf also beispielsweise keine wesentliche
Migration eines Füllstoffs an die Oberfläche des
Formkörpers erfolgen.

15 Bevorzugte Füllstoffe sind Polyetheretherketone (PEEK)
und Polyphenylensulfid (PPS) sowie gegebenenfalls
Mischungen solcher Füllstoffe.

Zubereitungen aus PTFE und PEEK sowie PPS und deren
20 Verwendung für PTFE-übliche Einsatzsattzwecke sind
bekannt, beispielsweise aus US-A-4 056 594,
US-A-4 075 158, US-A-3 487 454 und EP-B-284 165.

Solche bekannten Zubereitungen, sofern sie den
25 obengenannten Kriterien entsprechen, können auch für
das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf allen üblichen
Maschinen durchgeführt werden, die für die
30 erforderlichen Temperaturen ausgelegt sind. Bevorzugt
kommen Heißkanalwerkzeuge zum Einsatz, da damit die
Scherbelastung auch beim Einspritzvorgang gering ist.
Durch Beheizung des Angußkanals, der von der
Maschinendüse zur Kavität führt, auf Massetemperatur

wird das Versiegeln des Angusses vermieden. Hierdurch nimmt die Scherbelastung des Materials ab, da sich im Anguß keine den Fließkanal verengenden Randschichten ausbilden.

5

Die Temperatur der Masse liegt im Einzug - abhängig von der Schmelztemperatur der eingesetzten Zubereitung - bei oberhalb 300 bis etwa 350 °C, vorzugsweise bis etwa 330 °C, und innerhalb der Maschine bei etwa 350 bis
10 etwa 400 °C, vorzugsweise bei etwa 360 bis 390 °C, ansteigend über mehrere Zonen.

Der gespritzte Formkörper zeigt nur ganz minimale Dimensionsabweichungen (Schrumpf) bei einer glatten und
15 glänzenden Oberfläche. Die Schnittfläche zeigt eine homogene Verteilung der Komponenten.

Die Formkörper zeigen eine Chemikalienbeständigkeit, die nur geringfügig unter der von PTFE liegt. Dagegen
20 werden Festigkeit, Härte und Elastizität verbessert und außerdem ergibt sich eine Gewichtseinsparung. Aufgrund der hohen Zug- und Biegefestigkeit, der hervorragenden Gleiteigenschaften, der guten elektrischen
Eigenschaften und der hohen Temperaturbeständigkeit der
25 Werkstücke sind diese beispielsweise für Gleitlager, Dichtungen, Tropfkörper, Verschlußkappen und elektrische Bauteile geeignet. Die Erfindung bezieht sich deshalb auch auf solche Artikel.

30 Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen noch näher erläutert.

35

Beispiel 2

Es wird eine Platte (50 x 45 x 2 mm) mit einer
Spritzgußmaschine Typ ES 240/75 ST der Firma Engel
5 hergestellt.

Parameter:	Materialtemperatur	420 °C
	Werkzeugtemperatur	230 °C
	Zykluszeit	38,8 Sekunden
10	Einspritzgeschwindigkeit	4 cm/Sekunde
	spezifischer Druck	400 bar
	Nachdruck	33 bar
	Nachdruckzeit	3,5 Sekunden

15 Die Platten zeigen eine glatte und glänzende
Oberfläche.

20

25

30

35

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus
5 Zubereitungen, die gegebenenfalls modifiziertes
Suspensions-Polytetrafluorethylen und untergeordnete
Mengen an mindestens einem thermoplastischen
Füllstoff enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die
Zubereitung durch Spritzguß verformt wird.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Füllstoff ein Polyetheretherketon ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
15 daß der Füllstoff Polyphenylensulfid ist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des
Polytetrafluorethylens 55 bis 75 Gew.-% beträgt.
20
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß der Anteil des Füllstoffs 30 bis 40 Gew.-%
beträgt.
- 25 6. Formkörper, erhalten nach einem der vorhergehenden
Ansprüche.

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/02335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 B29C45/00 C08L81/02 C08L71/00

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)
 IPC 6 B29C C08L

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	EP 0 620 252 A (DAIKIN IND LTD) 19 October 1994 see page 6, line 19 - line 33; examples 4,6; table 2	1,3-6
A	---	
A	GB 2 136 439 A (AE PLC) 19 September 1984 see examples	2
A	---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 338 (C-527), 12 September 1988 & JP 63 097657 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 28 April 1988, see abstract	2

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

19 August 1997

Date of mailing of the international search report

01.09.97

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

Attalla, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02335

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0620252 A	19-10-94	JP 6145520 A WO 9410246 A	24-05-94 11-05-94

GB 2136439 A	19-09-84	CA 1227184 A EP 0119815 A JP 1590510 C JP 59182843 A JP 63055542 B JP 1056285 B JP 1805572 C JP 62266223 A US 4592782 A	22-09-87 26-09-84 30-11-90 17-10-84 02-11-88 29-11-89 26-11-93 19-11-87 03-06-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02335

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 B29C45/00 C08L81/02 C08L71/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 B29C C08L		
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	EP 0 620 252 A (DAIKIN IND LTD) 19. Oktober 1994 siehe Seite 6, Zeile 19 - Zeile 33; Beispiele 4,6; Tabelle 2 ---	1,3-6
A	GB 2 136 439 A (AE PLC) 19. September 1984 siehe Beispiele ---	2
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 338 (C-527), 12. September 1988 & JP 63 097657 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 28. April 1988, siehe Zusammenfassung -----	2
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> 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 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
19. August 1997	01.09.97	
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentuaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Attalla, G	

2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02335

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0620252 A	19-10-94	JP 6145520 A	24-05-94
		WO 9410246 A	11-05-94

GB 2136439 A	19-09-84	CA 1227184 A	22-09-87
		EP 0119815 A	26-09-84
		JP 1590510 C	30-11-90
		JP 59182843 A	17-10-84
		JP 63055542 B	02-11-88
		JP 1056285 B	29-11-89
		JP 1805572 C	26-11-93
		JP 62266223 A	19-11-87
		US 4592782 A	03-06-86
