

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①

Veröffentlichungsnummer:

0 017 758
A2

②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②

Anmeldenummer: 80101301.2

⑤

Int. Cl.³: **D 02 G 3/02, A 63 B 51/02,**
G 10 D 3/10

②

Anmeldetag: 13.03.80

③

Priorität: 11.04.79 DE 2914606

⑦

Anmelder: **DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT,**
Patentabteilung Postfach 1209, D-5210 Troisdorf, Bez.
Köln (DE)

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 29.10.80
Patentblatt 80/22

⑦

Erfinder: **Tappe, Günther, Dr., Kleisstrasse 2,**
D-5210 Troisdorf-Sieglar (DE)
Erfinder: **Gasper, Bertram, Im Feldbruch,**
D-5210 Troisdorf-Spich (DE)
Erfinder: **Laubenberger, Herbert,**
Emil-Müller-Strasse 13, D-5210 Troisdorf (DE)
Erfinder: **Weiss, Richard, Dr., Stresemannstrasse 16,**
D-5210 Troisdorf (DE)

④

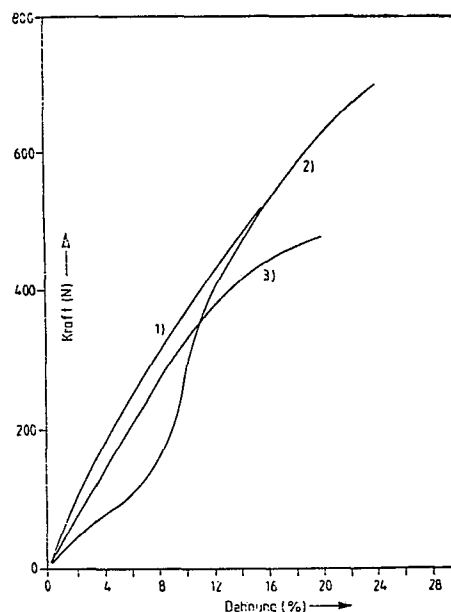
Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LU**
NL

⑤

Saite aus Kunststoff und Verfahren zu ihrer Herstellung.

⑤

Kunststoffsaiten aus verstreckten Monofilamenten aus Polyvinylidenfluorid, Verfahren zum Herstellen der Polyvinylidenfluorid-Monofilamente durch Extrusion und Verstreckung und Verwendung der Kunststoffsaiten als Bespannung von Ballspielschlägern.



EP 0 017 758 A2

- 1. -

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

5

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT
Troisdorf Bez. Köln

10

Saite aus Kunststoff

Die Erfindung betrifft eine Saite aus Kunststoff und ein Verfahren zum Herstellen solcher Saiten.

- 15 Saiten, die zumindest teilweise aus Kunststoff bestehen, sind bekannt, siehe z.B. DE-OS 27 28 339 und DE-OS 17 03 132. Sie werden für verschiedene Zwecke verwendet, insbesondere als Saiten für Musikinstrumente, sowie zur Bespannung von Schlägern, insbesondere Tennis-, Squash-,
20 Badmintonschlägern usw., und auch als Sehnen für Bögen und Armbrüste, wobei die vorstehende Aufzählung lediglich Beispiele angibt. Für alle diese Anwendungszwecke müssen die Saiten, Sehnen od.dgl. bestimmte Eigenschaften hinsichtlich der Zugkraft und der Dehnung bei kurzfristiger
25 und wiederholter Belastung aufweisen. Nach einer solchen Belastung müssen die Saiten od.dgl. schnell und vollständig auf ihre anfängliche Länge zurückkehren. Schließlich

- 1 sollen die Saiten od.dgl. bei den verschiedenen im Gebrauch auftretenden Bedingungen auch eine gute Widerstandsfähigkeit besitzen, insbesondere eine gute Scheuerfestigkeit, eine gute Biegsamkeit, eine weitgehende Unabhängig-
5 keit ihrer Eigenschaften von den Umweltbedingungen sowie insgesamt eine gute Widerstandsfähigkeit gegen die verschiedenen Belastungen, denen sie bei ihrer Montage an den verschiedenen Trägern ausgesetzt sind, für die sie bestimmt sind. Das Anforderungsprofil für Tennisschlägersaiten ist z.B. in der Zeitschrift "Test" Nr. 6, 1978,
10 Seiten 512 bis 517 dargestellt.

Seit langer Zeit werden Darmsaiten für Musikinstrumente und zum Bespannen von hochwertigen Tennisschlägern verwendet. Die Erholfähigkeit dieser Darmsaiten, d.h. ihre Fähigkeit nach einer kurzen oder mehrfachen Belastung schnell und vollständig wieder die ursprüngliche Länge einzunehmen, ist hervorragend. Weiterhin ist bei Darmsaiten die Längenzunahme bzw. Dehnung in Abhängigkeit
15 von der ausgeübten Zugkraft linear und ändert sich von Lastzyklus zu Lastzyklus praktisch nicht, was ein Indiz für das Fehlen eines Fließens ist. Alle Zugdehnungskurven weisen jedoch Stufen bzw. Sprünge auf, welche durch das Anreißen gewisser Einzelfasern oder auch der Auflösung bzw. Auffaserung von Windungen der mit einem
20 Drall versehenen Saiten entstehen. Die vorstehend beschriebenen Erscheinungen verkürzen dementsprechend die Lebensdauer von Darmsaiten. Bei Darmsaiten ist die Lebensdauer deutlich dem Durchmesser derselben proportional; andererseits ist es jedoch nicht ohne weiteres möglich, diesen Durchmesser einfach zu erhöhen, da dies zu verschiedenen Nachteilen führt, und zwar insbesondere hinsichtlich der Elastizität der zugbelasteten
30 Saite. Weiterhin haben Darmsaiten auch keine konstante Qualität, da diese Qualität von den verwendeten

1 Därmen (Schaf-, Rinder-, Schweinedarm) abhängig ist, so-
wie von der Lagerungsbedingungen für die Saiten und von
den im Moment der Verwendung der Saiten herrschenden
Feuchtigkeitsbedingungen. Da die Naturdarmsaiten eine
5 hohe Feuchtigkeitsaufnahme zeigen, in deren Folge Maß-
änderungen, d.h. Längungen der Saite auftreten, ändert
sich das elastische Verhalten sehr erheblich und zum Nach-
teil der Spieler. Darüber hinaus sind Darmsaiten ausgespro-
chen teuer in der Herstellung.

10

In neuerer Zeit sind nun eine Reihe verschiedener Saiten,
die zumindest teilweise aus Kunststoff bestehen, insbe-
sondere aus thermoplastischen Kunststoffen, entwickelt
worden. Sie zeigen einen oft mehr oder weniger kompli-

15 zierten Aufbau:

1. Monofile Saiten, die bisher bekannt aus Polyamid, wie
Nylon aus modifiziertem Polyvinylchlorid, aus Polyurethan
oder aus Polyester wie Polyäthylenterephthalat oder auch
20 Polyäthylen oder aus Polypropylen extrudiert sind.
Die Herstellung dieser Saiten ist wirtschaftlich und
daher erstrebenswert und sie besitzen im Gebrauch eine
gute Widerstandsfähigkeit. Andererseits ergibt sich
bei monofilen Saiten der Nachteil, daß sie - selbst
25 nach Belastung mit einer relativ schwachen Zugkraft -
aufgrund ihrer inneren Reibung nur langsam in ihren Aus-
gangszustand zurückkehren und daß sie bei einer höheren
Zugbelastung eine irreversible Längung erfahren. Außer-
dem werden extrudierte monofile Saiten unter anderem
30 bei niedrigen Temperaturen brüchig; dies gilt insbe-
sondere für Polyamidsaiten.

2. Saiten, die aus einem Bündel paralleler Multifilamente
bestehen, die jedoch nicht bis zum Kern bzw. zur Seele
35 imprägniert sind, sondern lediglich, und zwar insgesamt,
außen von einem Schlauch bzw. einer Hülle aus extru-

1 diertem Kunststoffmaterial umgeben sind. Die so aufge-
bauten Saiten besitzen den Nachteil, daß sie gegen
Biegebeanspruchungen und im praktischen Einsatz wenig
5 widerstandsfähig sind, da ihre dünne Hülle nur eine
schlechte Scheuerfestigkeit besitzt.

3. Saiten aus einem flachen Bündel aus parallelen Multi-
filamenten, die durch Extrudieren mit thermoplasti-
10 schem Material imprägniert sind, beispielsweise mit
einem Polyamid, wobei das flache Bündel, der Riemen
bzw. das Band, das auf diese Weise erhalten wird, an-
schließend bei erhöhter Temperatur verdrillt wird.
Die auf diese Weise hergestellten Saiten haben den
15 Nachteil, daß die Windungen sich auflösen, wenn die
Saite einer Zugkraft unterworfen wird.

4. Saiten, die hinsichtlich ihrer Struktur gewissermaßen
eine Kombination der vorstehend angeführten Typen von
20 Saiten darstellen, beispielsweise Saiten mit einem
monofilen, extrudierten Kern aus thermoplastischem
Material, welches zur Verstärkung mit einem Faden,
einem Riemen oder Band umwickelt ist oder welcher
25 von einer Hülle oder einem geflochtenen Schlauch um-
geben ist, wobei diese Umhüllungen imprägniert sind.
Das Anbringen eines Verstärkungsfadens od.dgl. erhöht
die Reißkraft der Saite nur dann, wenn seine Reißdeh-
nung höher ist als die des zu verstärkenden Fadens. Im
allgemeinen haben die Verstärkerfäden, z.B. Metall-,
30 Carbon- oder Borfäden eine höhere Reißfestigkeit, einen
höheren Elastizitätsmodul, aber geringere Reißdehnung
als die zu verstärkenden Fäden. Wird die Reißdehnung
des Verstärkerfadens überschritten, so trägt nur noch
der im Querschnitt verringerte Ursprungsfaden. Außerdem
35 sind solche multifilen Saiten erheblich teurer in der
Herstellung als monofile Saiten.

- 1 Der überwiegende Teil der derzeit hergestellten Saiten,
die zumindest teilweise aus Kunststoff bestehen, haben
Hysteresis-Kurven, die ein anfängliches Fließen offenbaren
und aus denen deutlich wird, daß nach einer Anzahl von
5 aufeinanderfolgenden Belastungen eine bleibende Dehnung
zurückbleibt. Aus all diesen Gründen sind die derzeit er-
hältlichen Saiten mit Kunststoffmaterialien nicht voll be-
friedigend, insbesondere wenn sie als Bespannung für Ten-
nisschläger verwendet werden sollen. Zwar lassen sich die
10 bekannten Saiten, bei denen mindestens ein Verfahrens-
schritt zum Extrudieren von thermoplastischen Materialien
stattfindet, um insbesondere einen monofilen Kern oder
eine Imprägnierung eines Bandes von Multifilamenten durch-
zuführen, kontinuierlich und schnell sehr wirtschaftlich
15 herstellen; andererseits sind die künstlich hergestellten
Saiten qualitätsmäßig im Vergleich zu den Darmsaiten
nicht konkurrenzfähig, und zwar in erster Linie aufgrund
der speziellen Eigenschaften, insbesondere des zu gerin-
gen Rückstellvermögens der verwendeten thermoplastischen
20 Materialien sowie der zu geringen Elastizität.

Nach wie vor sind die multifilen Kunststoffsaiten als
Tennisschlägerbespannung den hochwertigen Naturdarmsaiten
25 in den Spieleigenschaften unterlegen und höchstens ver-
gleichbar den unteren Qualitäten der Naturdarmsaiten.
Die reinen Kunststoffmonofile hingegen haben die schlech-
testen Spieleigenschaften, was in erster Linie auf eine
zu geringe Elastizität zurückzuführen ist. Bei den bekann-
30 ten Monofilen und Multifilen Kunststoff-Saiten werden be-
vorzugt Polyamid 6 und 6.6 sowie im geringen Maße Poly-
äthylenterephthalat eingesetzt.

- 1 Sowohl bei Naturdarmsaiten als auch bei Saiten aus Kunststoff, insbesondere Polyamid stellt sich des weiteren als nachteilig die Feuchtigkeitsaufnahme bzw. -abgabe dar. Je nach der jeweiligen Luftfeuchtigkeit und dem dadurch
- 5 bedingten Feuchtigkeitsgehalt der Saiten können die gespannten Saiten sich verkürzen oder verlängern. Selbst bei einem so hochwertigen Kunststoff wie Polyamid 6 und 6.6 treten bei Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit von 25 bis 80 % noch Maßänderungen von ca. 2 % auf, bei
- 10 Naturdarmsaiten betragen diese ca 4 %. Durch diese Maßänderungen tritt bei Erhöhung des Feuchtigkeitsgehaltes der Saiten ein Abbau der Vorspannungskraft der gespannten Saite auf, wodurch beispielsweise eine Tennisschlägerbespannung schlapp wird und der Ball nicht mehr beschleunigt
- 15 wird. Bei Erniedrigung des Feuchtigkeitsgehaltes der Saiten hingegen tritt eine Verkürzung derselben ein und die Vorspannungskräfte werden erhöht, die gespannte Saite wird härter. Ein besonderer Nachteil von Saiten aus Polyamid ergibt sich aus der Tatsache, daß bei einem Feuchtigkeitsgehalt des Polyamides von ca. 3 %, der sich bei
- 20 Luftfeuchtigkeiten von 50 % relativer Feuchtigkeit einstellt, der Glasübergangsbereich des Polyamides 6 und 6.6 bereits bei ca. 20°C liegt. Daher haben diese Saiten eine hohe Dämpfung, sie stellen sich infolge der inneren Reibung schlechter zurück. Außerdem treten bei diesen Saiten
- 25 aus Polyamid starke Änderungen der Elastizität bei Temperaturänderungen auf.

Ausgehend vom Stande der Technik liegt der Erfindung die

30 Aufgabe zugrunde, eine Saite aus Kunststoffmaterial zu schaffen, die praktisch die Vorteile von Darmsaiten und die Vorteile der bekannten Saiten aus Kunststoffmaterialien, jedoch ohne deren Nachteile, aufweist sowie ein Verfahren zum Herstellen solcher Saiten.

- 1 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß
für die Saite als Kunststoff Polyvinylidenfluorid ver-
wendet ist. Überraschend hat sich nun gezeigt, daß die
erfindungsgemäßen Kunststoffsaiten aus Polyvinyliden-
5 fluorid keine hohe Dämpfung bei Raumtemperatur haben und
daher schneller zurückfedern, daß sie gleichzeitig wesent-
lich elastischer sind als alle bisher bekannten Kunst-
stoffsaiten und nicht so schnell altern. Es gelingt, die
Saiten aus Polyvinylidenfluorid in ihrer Elastizität bzw.
10 in ihrem elastischen Verhalten demjenigen von hochquali-
fizierten Naturdarmsaiten anzunähern. Darüber hinaus wird
gegenüber von Saiten aus Naturdarm und insbesondere Poly-
amid der Nachteil, der bei diesen durch Maßänderungen in-
folge Feuchtigkeitsaufnahme entsteht, vermieden, da die
15 Feuchtigkeitsaufnahme von Polyvinylidenfluorid im Sätti-
gungszustand unter 0,2 % liegt. Dies bedeutet, daß Poly-
vinylidenfluorid wesentlich feuchtigkeitsbeständiger ist
als die heute üblichen Kunststoffsaiten aus Polyamid.
Dies gilt insbesondere für den für den praktischen Ge-
20 brauch wichtigen Temperaturbereich von +15°C bis 50°C.
Darüber hinaus haben Saiten aus Polyvinylidenfluorid mit
die beste Witterungsbeständigkeit von allen Kunststoff-
monofilien.
- 25 Es ist völlig überraschend, daß es mit der erfindungs-
gemäßen Auswahl von Polyvinylidenfluorid gelungen ist,
eine Kunststoffsaiten mit wesentlichen Eigenschaften von
Naturdarmsaiten zu schaffen, da es weder mit den bisher
bekannten Saiten aus Polyamid (Nylon), Polyestern
30 (Polyäthylenterephthalat) oder Polypropylen oder Poly-
vinylchlorid gelungen war.

- 1 Die Erfindung wirkt sich besonders vorteilhaft bei Aus-
bildung der Saite aus mindestens einem Polyvinylidenfluoridmonofil aus, wobei sie bei der wirtschaftlich am inter-
5 Vorteile von Naturdarmsaiten mit den bisher bekannten Kunststoffsaiten verbindet. Die Saite kann jedoch auch aus mehreren monofilen Fäden aus Polyvinylidenfluorid bestehen, die miteinander verdreht, verflochten, verzwirrt oder ähnlich miteinander verbunden sind. Hierunter sind auch komplex aufgebaute Saiten zu verstehen, die neben Kunststofffäden auch noch weitere Bestandteile aufweisen.

- Bei der starken Belastung, denen Saiten im Betriebszustand unterworfen sind, kann auch bei Polyvinylidenfluoridmonofilen ein Spleißen eintreten. Um dieses Spleißen zu vermindern, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, die Oberfläche des Polyvinylidenfluoridmonofilis zu beschichten, um den Reibungswiderstand zu erniedrigen und die Scheuerfestigkeit zu erhöhen, z.B. mit Polytetrafluoräthylen oder Silikonölen. Die verminderte Spleißneigung der Saiten erweist sich insbesondere bei der Verwendung der Saiten als Bespannung für Ballspielschläger von besonderem Vorteil, da hier die Scheuerfestigkeit der Saiten wesentlich erhöht wird, zumindest wesentlich besser als diejenige von Naturdarmsaiten ist.

- Die erfindungsgemäße Saite ist im wesentlichen durch ihr Elastizitätsverhalten gekennzeichnet. Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung ist die Saite dadurch gekennzeichnet, daß die Elastizität des Polyvinylidenfluoridmonofilis bei einer Vorspannkraft der Saite im Bereich zwischen 170 bis 320 N derjenigen einer Naturdarmsaite angeglichen ist. Diese Elastizität des Polyvinylidenfluoridmonofilis kann unabhängig von der Dicke bzw. dem Durchmesser des Monofilis eingestellt werden, so daß gleiche Spieleigen-

1 schaften dickenunabhängig erreicht werden. Eine weitere
wesentliche Eigenschaft der erfindungsgemäßen Saite be-
steht darin, daß die Relaxation des Polyvinylidenfluorid-
monofiles gleich oder geringer als bei Naturdarmsaiten
5 ist, bei einer vergleichsweise aufgebrauchten Vorspann-
kraft von 200 N. Somit zeichnen sich die erfindungsgemäß
aus Polyvinylidenfluoridmonofilen ausgebildeten Saiten
durch eine hohe Elastizität bei einer geringen Relaxation
aus. Die Elastizität beträgt nach einem weiteren Merkmal
10 der Erfindung für die Saite aus Polyvinylidenfluoridmono-
filen bei einer Vorspannkraft von 200 N zwischen 2,0 bis
5,0 x 10⁻⁴ N⁻¹, vorzugsweise annähernd 3,3 x 10⁻⁴ N⁻¹.

Das für eine Saite, insbesondere auch für die Bespannung
15 von Beispielschlägern erforderliche Verhältnis zwischen
hoher Elastizität der Monofile und geringer Relaxation der-
selben wird nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfin-
dung dadurch erreicht, daß das Polyvinylidenfluoridmono-
fil im Verhältnis zwischen 1 : 3 bis 1 : 10, vorzugsweise
20 1 : 4 bis 1 : 5 axial verstreckt ist. Durch die Wahl der
Verstreckungstemperatur, der Verstreckungsverhältnisse und
der Verweilzeit kann man die Elastizität oberhalb einer
Dehnung von 7 bis 8 % stark vermindern. Man kann also
Saiten mit der gewünschten Elastizität bereits bei der
25 Warmverstreckung herstellen. Spannt man diese Saiten je-
doch längere Zeit ein, so stellt man fest, daß einerseits
die Spannung abfällt, andererseits aber auch die Elastizi-
tät. Um daher die bei Raumtemperatur gewünschte, über gro-
ße Zeiträume gleichbleibende Elastizität einzustellen,
30 wird bei höheren Temperaturen vorverstreckt, so daß die
Saiten eine Elastizität haben, die etwa um 40 bis 70 %
höher ist als gewünscht und durch mindestens eine kalte
Nachverstreckung die Elastizität auf den gewünschten Wert
bringt. Durch die Höhe der jeweils angelegten Spannung kann
35 man die Länge des linearen Kraftdehnungsbereiches fest-
legen.

- 1 Eine besonders vorteilhafte Ausbildung der erfindungsgemäßen Polyvinylidenfluoridmonofile kennzeichnet diese dadurch, daß sie mindestens noch einmal nachverstreckt sind. Durch dieses Nachverstrecken wird insbesondere die Relaxa-
5 tion des Monofils verringert, jedoch fällt auch die Elastizität ab und die Reißdehnung. Dieser Nachverstreckung sind daher Grenzen gesetzt.

Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen
10 Saite ist die Verwendung als Bespannung von Ballspielschlägern, insbesondere von Tennisschlägern. Von besonderem Vorteil lassen sich hier monofile Saiten aus Polyvinylidenfluorid einsetzen, die durch den hochwertigen Naturdarmsaiten angenäherte Spieleigenschaften mit einer ent-
15 sprechenden Elastizität und Relaxationsverhalten zugleich die Forderungen der wirtschaftlichen Herstellung durch Extrusion mit den Vorteilen der Witterungsbeständigkeit von Kunststoffen bei gleichbleibender Qualität verbinden.

- 20 Wie bei anderen makromolekularen Stoffen hängen auch manche der Eigenschaften von Polyvinylidenfluorid, insbesondere der Kristallinitätsgrad von der thermischen Vorgeschichte des Materials ab. Während durch schnelles Abkühlen nach der Verarbeitung ein weitgehend amorphes
25 Material guter Flexibilität entsteht, führen langsames Abkühlen oder Tempern bei ca. 135°C zu hochkristallinen Teilen, die bei höherer Dichte einen größeren Zug- und Biegemodul besitzen und eine verbesserte Zeitstandfestigkeit aufweisen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist da-
30 her, ein besonders geeignetes Verfahren zum Herstellen von Saiten aus Polyvinylidenfluorid vorzuschlagen. Das Verfahren zum Herstellen einer Saite gemäß der Erfindung sieht vor, daß ein Strang aus Polyvinylidenfluorid bei einer Schmelzetemperatur des Polyvinylidenfluorids zwi-
35 schen 250 und 350°C , vorzugsweise zwischen 260°C und 280°C extrudiert und auf eine Temperatur zwischen 60 und

1 150°C, vorzugsweise 130 bis 145°C abgekühlt und bei die-
ser Temperatur axial verstreckt wird, danach das so er-
haltene Polyvinylidenfluoridmonofil auf Raumtemperatur
(ca. 20°C) abgekühlt wird und anschließend kaltverstreckt
5 wird. Durch die erfindungsgemäße Kombination der Verfah-
rensschritte einer Warmverstreckung mit einer kalten je-
doch relativ geringen Nachverstreckung der Monofile werden
die hervorragenden Eigenschaften, die für eine Saite er-
forderlich sind, erreicht, nämlich ein den Naturdarmsai-
10 ten angenähertes über lange Zeiträume gleichbleibendes
elastisches Verhalten und eine Verringerung der Relaxation
des Polyvinylidenfluorids auf einen für die Spieleigen-
schaften akzeptablen Wert. Bevorzugt wird die Kaltver-
streckung des Polyvinylidenfluoridmonofiles bis zu einem *)
15 Grade durchgeführt, daß eine Längung des Monofils um 1
bis 3 % erfolgt. Dieser Umfang der Kaltverstreckung ist
ausreichend, um die gewünschte Reduzierung der Relaxation
zu erreichen. Bei der kalten Nachverstreckung werden die
Knotenreißkraft und die Reißdehnung praktisch kaum ver-
20 ändert, während die Elastizität etwas ansteigt. Die erziel-
bare Elastizität, Knotenreißkraft und Reißdehnung des
Polyvinylidenfluoridmonofiles hängen auch von der Tempe-
ratur ab, bei der die Warmverstreckung durchgeführt wird.
Die Temperatur für die Warmverstreckung und auch das Ver-
25 streckungsverhältnis, das bevorzugt zwischen 1 : 3 bis
1 : 10, vorzugsweise 1 : 4 bis 1 : 5 gewählt wird, hängen
auch von der erforderlichen Enddicke bzw. Durchmesser der
monofilen Saite ab. Um z.B. eine Enddicke von 1,2 bis
1,5 mm der monofilen Polyvinylidenfluoridsaite zu erhal-
30 ten, muß die zu verstreckende Dicke des Stranges bei einem
Verstreckungsverhältnis von 1 : 5 zwischen 2,7 bis 3,4 mm
und bei einem Verstreckungsverhältnis z.B. von 1 : 8
zwischen 3,4 bis 4,2 mm gewählt werden.

35 *) solchen

- 1 Vorteilhaft ist es auch, die bei einer Temperatur zwischen
130 bis 145°C warmverstreckten PVDF-Monofile vor Abküh-
lung auf Raumtemperatur noch einer Temperatur bei etwas
über der Verstreckungstemperatur liegenden Temperatur
5 zu unterwerfen, um Spannungen abzubauen.

Die gewünschte Kaltverstreckung wird beispielsweise er-
findungsgemäß dadurch erreicht, daß das Polyvinyliden-
fluoridmonofil mit einer gleichmäßigen Spannkraft von
10 mindestens 200 N, vorzugsweise 230 bis 280 N aufgewickelt
wird und mindestens fünf Minuten, vorzugsweise bis zu ei-
ner Stunde oder ggf. mehr unter Spannung aufgewickelt
verbleibt, bis es nach seiner Entspannung seinem Verwen-
dungszweck zugeführt wird.

- 15 Die Erfindung wird nachfolgend an einem Ausführungsbeispiel
als Tennisschlägersaite näher erläutert. Nachfolgend wer-
den die Eigenschaften, die für den praktischen Einsatz der
erfindungsgemäßen Saite aus Polyvinylidenfluorid für die
Bespannung von Tennisschlägern von Bedeutung sind, kurz
20 beschrieben. Hierzu ist noch anzumerken, daß Tennisschlä-
gersaiten beim Bespannen mit einer Vorspannkraft je nach
der Spielart des Spielers zwischen 150 N bis 300 N, vor-
zugsweise etwa 200 N aufgezo-gen werden. Es ergeben sich
nachfolgende Anforderungen:

25 a) Zugfestigkeit:

Aufgrund des Kraftverformungsdiagrammes eines Tennis-
balles kann man abschätzen, daß von der Tennisschläger-
bespannung etwa 50 bis 250 N aufgenommen werden. Diese
Kräfte verteilen sich auf die einzelnen Saiten eines
30 Tennisschlägers in unterschiedlicher Form. Da im all-
gemeinen die Längssaiten eine höhere Vorspannung haben
als die Quersaiten, werden diese Kräfte in stärkerem
Maße von den Längssaiten und in geringerem Maße von
den Quersaiten aufgenommen. Die durch einen Ball auf
35 eine Saite ausgeübte Kraft dürfte schätzungsweise bei
Durchschnittsspielern nicht mehr als 50 N betragen.

- 1 Diese Kraft addiert sich zu der Vorspannkraft einer Saite von 160 bis 300 N, mit der eine Saite beim Einspannen vorgespannt wird.

5 b) Spannungsrelaxation:

Die Tennisschlägersaiten werden je nach Spieler und Spielart mit 160 bis 300 N, vornehmlich mit 200 N beim Bespannen vorgespannt. Mit steigender Spannkraft wird der Verformungsweg verringert und die Kontakt-
10 zeit zwischen Ball und Bespannung reduziert, so daß im allgemeinen die Ballführung schlechter ist und für die Beschleunigung des Balles eine hohe Geschwindigkeit des Tennisschlägers notwendig ist. Die Spannkraft der Saiten sollte sich möglichst wenig mit der
15 Zeit ändern, also die Spannungsrelaxation gering sein. Ferner soll sich die Spannkraft durch Einwirkung von Temperatur und Feuchtigkeit möglichst wenig ändern.

c) Knotenreißkraft:

20 Die Saiten müssen ausreichende Knotenreißkraft haben, jedoch kann man durch mehrmaliges Umlenken der Saite beim Bespannen die auf den Knoten wirkende Kraft reduzieren.

25 d) Elastizitätsverhalten:

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Tennisschlägersaiten ist das Elastizitätsverhalten bei Spannkraften von ca. 200 N. Dieses kann wegen der Nichtlinearität des Kraftverformungsdiagrammes durch die Wahl der
30 Spannkraft bzw. durch den Durchmesser der Saiten in einem gewissen Bereich variiert werden. Diese Eigenschaft wirkt sich auf die Ballbeschleunigung, die Ballkontrolle und auf die Beanspruchung des Armgelenkes aus.

- 1 Ein zu großer Verformungsweg bewirkt eine zu geringe
Ballbeschleunigung und ein zu kleiner Verformungs-
weg eine schlechte Ballführung. Die Naturdarmsaiten
5 haben nach allen bisherigen Erfahrungen ein Elastizi-
tätsverhalten, das sowohl eine gute Ballführung und
-beschleunigung gewährleistet.

e) Rückstellvermögen:

- Die Saite soll nach kurzzeitiger Belastung schnell
10 in ihren Ausgangszustand zurückkehren. Das bedeutet,
daß die innere Reibung des verwendeten Materials
klein sein soll. Ein Maß hierfür ist die Dämpfung.

f) Scheuerfestigkeit:

- 15 Das Verschleißverhalten wird einmal durch das
Scheuern von zwei Saiten an den Kreuzungspunkten
einer Bespannung, zum anderen aber auch durch Staub
und Schmutz hervorgerufen.

- 20 Nachfolgend wird die Herstellung einer monofilen Saite
aus Polyvinylidenfluorid gemäß der Erfindung, die als
Tennisschlägersaite zum Einsatz kommen soll, beschrie-
ben und in ihren Eigenschaften untersucht und vergli-
chen mit einer multifilen Kunststoffsaite des Typs
25 Hy-O-Sheep der Fa. Rucanor GmbH, Köln und einer Natur-
darmsaite des Typs Victor Imperial der Fa. Hoffmann
von Cramm KG, Unteraching.

- Mit einem Einschnckenextruder wird ein Strang aus Poly-
30 vinylidenfluorid (Dyflor Typ M der Dynamit Nobel AG)
mit einem Durchmesser von 2,6 mm bei einer Schmelztem-
peratur von 275°C extrudiert und in einem nachfolgenden
Glyzerinbad von ca. 95°C etwa auf diese Temperatur ab-
gekühlt. Der Strang wird dann in ein Temperbad aus
35 Glyzerin von einer Temperatur von 145°C eingebracht und
bei dieser Temperatur im Verhältnis 1 : 4 verstreckt.

- 1 Das so erhaltene Monofil aus Polyvinylidenfluorid weist einen Durchmesser von 1,3 mm auf und wird nachfolgend in einem Bad von ca. 20°C abgekühlt. Das Monofil hat dann eine Elastizität von etwa $5,5 \times 10^{-4} \times \text{N}^{-1}$. Das auf Raum-
- 5 temperatur abgekühlte Monofil wird anschließend auf Wickelrollen aus Stahl mit einer gleichmäßigen Spannkraft von 250 N aufgewickelt und wird etwa 1 Stunde auf der Wickelrolle unter Spannung gehalten. Während dieser Zeit fällt die Spannungskraft jedoch von 250 N auf ca. 180 N ab.
- 10 Es ist möglich, durch stärkeres einmaliges Verstrecken bei höheren Temperaturen Saiten zu erhalten mit gleicher Elastizität und gleichem oder besserem Relaxationsverhalten wie Naturdarmsaiten. Spannt man diese Saiten mit dieser Vorspannkraft ein, so erfolgt eine Umorientierung
- 15 der Moleküle in der Spannungsrichtung, durch welche die Elastizität erniedrigt wird. Die Elastizität der Monofile im eingespannten Zustand steigt durch aufgebrauchte Vorspannung an. Gleichzeitig erfolgt durch die Umorientierung eine Abnahme der Vorspannung.
- 20 Man könnte davon ausgehen, daß man das kalte Nachverstrecken generell unterläßt und erst beim Einspannen der Saiten diesen Vorgang vornimmt. Das Einspannen müßte dann wesentlich länger dauern, außerdem wäre nicht die Gleichmäßigkeit garantiert. Nach einer Stunde wird das Monofil
- 25 aus Polyvinylidenfluorid wiederum abgewickelt und ist nunmehr einsatzfertig, um als Saite auf einen Tennisschläger aufgespannt zu werden.

Das so hergestellte Monofil aus Polyvinylidenfluorid

- 30 weist nun bei einer Vorspannkraft von 200 N, mit der es auf den Tennisschläger aufgespannt wird, eine den hochwertigen Naturdarmsaiten entsprechende Elastizität auf und das Relaxationsverhalten ist bei Vorspannkräften von 200 N gleich oder sogar geringer als das von hoch-
- 35 wertigen Naturdarmsaiten.

- 1 Nach dem Entspannen ist das so kalt nachgereckte Monofil
um etwa 1,5 % länger als das nicht über einen Zeitraum
von einer Stunde mit einer Verspannkraft von 250 N ge-
reckte Monofil. Mit dieser kalten Nachverstreckung wird
5 bei einer hohen Elastizität der Polyvinylidenfluoridmono-
file die gewünschte geringe Relaxation erzielt.

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Saite aus einem
10 Polyvinylidenfluoridmonofil im Vergleich zu der voran-
gehend spezifizierten Naturdarmsaite sowie einer hoch-
wertigen bekannten Kunststoff-Saite aus Polyamid sind
in den folgenden Tabellen und Abbildungen dargestellt.

- 15 Die Abbildung 1 zeigt die Zusammenstellung des Vergleichs
der mechanischen Eigenschaften in tabellarischer Form.

Abbildung 2 zeigt ein Kraft-Dehnungs-Diagramm. Abbildung
20 3 stellt die Elastizität als Funktion der Vorspannungs-
kraft dar. Abbildung 4 zeigt den zeitlichen Verlauf der
Spannkraft nach dem Aufbringen einer Kraft (Relaxation).
Abbildung 5 veranschaulicht das Kraftdehnungsverhalten.
Abbildung 6 die Abhängigkeit von Schubmodul und Dämpfung
25 von der Temperatur. Abbildung 7 die Abhängigkeit des
Schubmodul und der Dämpfung von Polyamid 6.6. Abbil-
dung 8 den Einfluß der Feuchtigkeit (Sorptionsisotherme).

Die Elastizität α ist definiert als das Verhältnis der
30 Dehnungsänderung $\Delta \epsilon$ bei einer Kraftänderung Δk

$$\alpha = \frac{\Delta \epsilon}{\Delta k} \quad \begin{array}{l} \Delta \epsilon = \text{Dehnungsänderung} \\ \Delta k = \text{Kraftänderung} \end{array}$$

für eine reversible Verformung.

1 Die Elastizität läßt sich aus den Kraft-Dehnungs-Dia-
grammen Abbildung 2 bestimmen. Die Elastizität als Funk-
tion der Vorspannung gibt die Abbildung 3 wieder. Daraus
geht hervor, daß die erfindungsgemäß hergestellten PVDF-
5 Monofile bei Vorspannungskräften von etwa 150 N bis
350 N praktisch die gleiche Elastizität haben wie hoch-
wertige Naturdarmsaiten. Dagegen haben die "Kunststoff-
Saiten" ebenso wie Monofile aus Polyamid bei einer Vor-
spannungskraft von 200 N eine wesentlich geringere Elasti-
10 zität.

Die Relaxation wurde entsprechend DIN 53 4.41 ermittelt.
Die Änderung der Kraft als Funktion der Zeit bei kon-
stanter Dehnung und einer Vorspannungskraft von 200 N
15 enthält die Abbildung 4. Die PVDF-Monofile haben etwa
die gleiche Relaxation wie die hochwertigen Naturdarm-
saiten, hingegen hat das Ausgangsmaterial vor der Kalt-
verstretchung eine wesentlich höhere Relaxation.

20 Die Abbildung 5 veranschaulicht das Kraft-Dehnungsver-
halten eines PVDF-Monofils, hergestellt nach dem erfin-
dungsgemäßen Verfahren, und einer hochwertigen Natur-
darmsaite. Der Nullpunkt der Kraft-Dehnungs-Diagramme
25 wurde so verschoben, daß die Kurven bei einer Kraft
von 200 N sich berühren. In dieser Darstellungsart er-
kennt man die Gleichwertigkeit beider Materialien im
Elastizitätsverhalten. Der Unterschied beider Materialien
liegt darin, daß zum Erreichen einer Kraft von 200 N
30 bei den hier beschriebenen PVDF-Monofilen eine Dehnung
von 7,5 %, bei den hochwertigen Naturdarmsaiten von ca.
5 % erforderlich ist. Das Relaxationsverhalten beider
Saiten ist ebenfalls gleich.

1 Das Temperaturverhalten von hochwertigen Naturdarmsaiten, "Kunststoff-Saiten" und Monofilen aus PVDF geben die Temperaturkurven des Schubmoduls und der Dämpfung wieder (Abbildung 6). Die Messung erfolgt nach DIN 53 445. Die
5 Monofile aus PVDF ändern den Schubmodul im Temperaturbereich von 15°C nur wenig. Dasselbe trifft für die hochwertigen Naturdarmsaiten zu. Dagegen ändern sich die Kunststoff-Saiten, insbesondere diejenigen aus Polyamid in diesem Temperaturbereich sehr stark. Diese Änderung ist
10 darauf zurückzuführen, daß durch den Feuchtigkeitsgehalt die Glasübergangstemperatur des Polyamids erniedrigt wird und die Feuchtigkeitssättigung bei 23°C und 50 % r F eine Glasübergangstemperatur von 20°C ergibt, siehe vergleichende Darstellung in Abbildung 7. Aus der Abbildung 6
15 geht weiter hervor, daß die PVDF-Monofile bei 20°C eine sehr geringe Dämpfung aufweisen; deshalb haben diese Monofile ein sehr gutes Rückstellvermögen.

Der Einfluß der Feuchtigkeit läßt sich am besten durch die
20 Sorptionsisotherme charakterisieren, siehe Abbildung 8. Während beim PVDF-Monofil der Feuchtigkeitsgehalt auch bei 100 % r F unter 0,2 bleibt, liegt dieser bei Saiten aus Polyamid bei ca. 9 % und bei Naturdarmsaiten bei
> 90 %.

25 Die Reißkraft wurde nach DIN 53 455 ermittelt. Bei der Knotenreißkraft wurde in den zu prüfenden Faden ein Knoten gemacht und dann von dem Faden im Zugversuch nach DIN 53 455 die Reißkraft gemessen. Die Eigenschaftswerte sind
30 in der Abbildung 1 zusammengestellt.

Die Scheuerfestigkeit wurde mit einem Spezialprüfgerät ermittelt. Zwei Saiten werden über Kreuz, jeder mit einer Vorspannungskraft von 200 N, eingespannt. Die Spannklemmen
35 für eine Saite stehen fest, die Spannklemmen für die andere Saite sind beweglich. Die bewegliche Saite wird von

1 oben kommend unter die feststehende Saite hergezogen und
nach oben weitergeführt. Mit einer Tourenzahl von 100 Zy-
klen pro Minute wird diese Saite hin- und herbewegt. Der
Kreuzungspunkt beider Saiten kann sich während der Prüfung
5 etwa um 10 mm hin- und herschieben. Die mit diesem Gerät
ermittelte Scheuerfestigkeit ist bei den Tennisschläger-
saiten aus Polyamid am günstigsten. Die Naturdarmsaiten
unterscheiden sich in Scheuerfestigkeit sehr stark. Es
gibt Saiten, die bereits nach 600 Zyklen reißen, andere
10 dagegen erst nach 2000 Zyklen. PVDF-Monofile haben eine
Scheuerfestigkeit, die geringfügig schlechter ist als die
der Naturdarmsaiten. Dagegen besitzen PVDF-Monofile, deren
Oberfläche z.B. mit Teflon beschichtet wurde, Scheuer-
festigkeiten, die wesentlich besser als die scheuerfesten
15 Naturdarmsaiten sind, siehe auch Abbildung 1.

Die Gegenüberstellung der Eigenschaftswerte von Tennis-
schlägersaiten aus Monofilen aus PVDF hochwertigem Natur-
darm und von "Kunststoff-Saiten" zeigt, daß die PVDF-Mono-
20 filsaiten eine Vielzahl der Nachteile von den Naturdarm-
saiten sowie den bekannten Kunststoffsaite nicht auf-
weist, dagegen aber durch das kalte Nachverstrecken so
eingestellt werden kann, daß die Elastizität sowie die
Relaxation dieser PVDF-Saite vergleichbar mit hochwerti-
25 gen Naturdarmsaiten sind.

Tennisschläger, die mit diesen PVDF-Monofilen bespannt
waren, zeigten in den Spieleigenschaften ein ähnliches
Verhalten wie bei einer Bespannung aus hochwertigem
30 Naturdarm.

Abbildung 1

Vergleich der mechanischen Eigenschaften

Materialbezeichnung	Dichte (mm)	Reißkraft (N)	Reißdehnung %	Knotenreißkraft (N)	Scheuerfestig- keit Zyklenzahl
Naturdarmsaite 1 Victor Imperial	1,3	440	15	200	2000 - 15000
Kunststoffsaiten 2 (PA) Hy-O-Sheep	1,4	750	25	400	> 50 000
PVDF-Monofilsaite 3	1,3	480	20	350	300 - 2000
PVDF-Monofilsaite mit Oberfläche mit Teflon (R)	1,3	480	20	350	20000 - 50000
PVDF-Monofilsaite mit Silikon beschichtet	1,3	480	20	350	> 50 000

0017758

1 Patentansprüche:

1. Saite aus Kunststoff, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß als Kunststoff für die Saite
5 Polyvinylidenfluorid verwendet ist.
2. Saite nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie
aus mindestens einem Polyvinylidenfluoridmonofil be-
steht.
- 10 3. Saite nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß sie aus einem Bündel von Polyvinylidenfluoridmono-
filen besteht, die miteinander verdreht, verflochten
oder in ähnlicher Weise verbunden sind.
- 15 4. Saite nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das Polyvinylidenfluoridmonofil mit
einer den Reibungskoeffizienten erniedrigenden Be-
schichtung, z.B. Polytetrafluoräthylen versehen ist.
- 20 5. Saite nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch ge-
zeichnet, daß die Elastizität des Polyvinylidenfluorid-
monofilis bei einer Vorspannkraft im Bereich zwischen
170 bis 320 N derjenigen einer Naturdarmsaite ange-
25 nähert ist.
6. Saite nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß
die Relaxation des Polyvinylidenfluoridmonofilis bei
einer Vorspannkraft von 200 N gleich oder geringer als
30 bei einer Naturdarmsaite ist.
7. Saite nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet,
daß die Elastizität des Polyvinylidenfluoridmonofilis
bei einer Vorspannkraft von 200 N zwischen 2,0 bis
35 $5,0 \times 10^{-4} \text{ N}^{-1}$, vorzugsweise annähernd $3,3 \times 10^{-4} \text{ N}^{-1}$
beträgt.

- 1 8. Saite nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyvinylidenfluoridmonofil im Verhältnis zwischen 1 : 3 bis 1 : 10, vorzugsweise
5 1 : 4 bis 1 : 5 axial verstreckt ist.
9. Saite nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyvinylidenfluoridmonofil mindestens einmal nachverstreckt ist, wobei die Nachverstreckung eine
10 Längung des Polyvinylidenfluoridmonofil zwischen 1 bis 3 % bewirkt.
10. Saite nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch die Verwendung als Besspannung von Ballspiel-
15 schlägern, insbesondere von Tennisschlägern mit einer Elastizität von $2,7$ bis $3,6 \times 10^{-4} \text{N}^{-1}$ bei einer Vorspannkraft von 200 N, einer Reißdehnung von 16 bis 30 %, einer Reißfestigkeit zwischen 300 bis 500 N/mm^2 , einer Knotenreißkraft von 200 bis 500 N, einer
20 Relaxation
- $$\frac{\Delta K}{\Delta \log_{10} t} < 10 \text{ N bei einem Durchmesser}$$
- der Saite von 1,2 bis 1,5 mm.
- 25 11. Verfahren zum Herstellen einer Saite nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein Strang aus Polyvinylidenfluorid bei einer Schmelztemperatur des Polyvinylidenfluorids zwischen 260
30 und 280°C extrudiert und auf eine Temperatur zwischen 60 und 150°C , vorzugsweise 130 bis 145°C abgekühlt und bei dieser Temperatur axial verstreckt wird, danach das so erhaltene Polyvinylidenfluoridmonofil auf Raumtemperatur (ca. 20°C) abgekühlt wird und anschließend kalt nachverstreckt wird.

- 1 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyvinylidenfluorid-Strang im Verhältnis 1 : 3 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 4 bis 1 : 5 axial gereckt wird.

5

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Kaltver Streckung des Polyvinylidenfluoridmonofilis eine Längung um 1 bis 3 % erfolgt.

10

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß zum Kaltver strecken das Polyvinylidenfluoridmonofil mit einer gleichmäßigen Spannkraft von mindestens 150 N, vorzugsweise 230 bis 280 N aufgewickelt wird und mindestens fünf Minuten, vorzugsweise bis zu einer Stunde oder mehr unter Spannung aufgewickelt verbleibt.

15

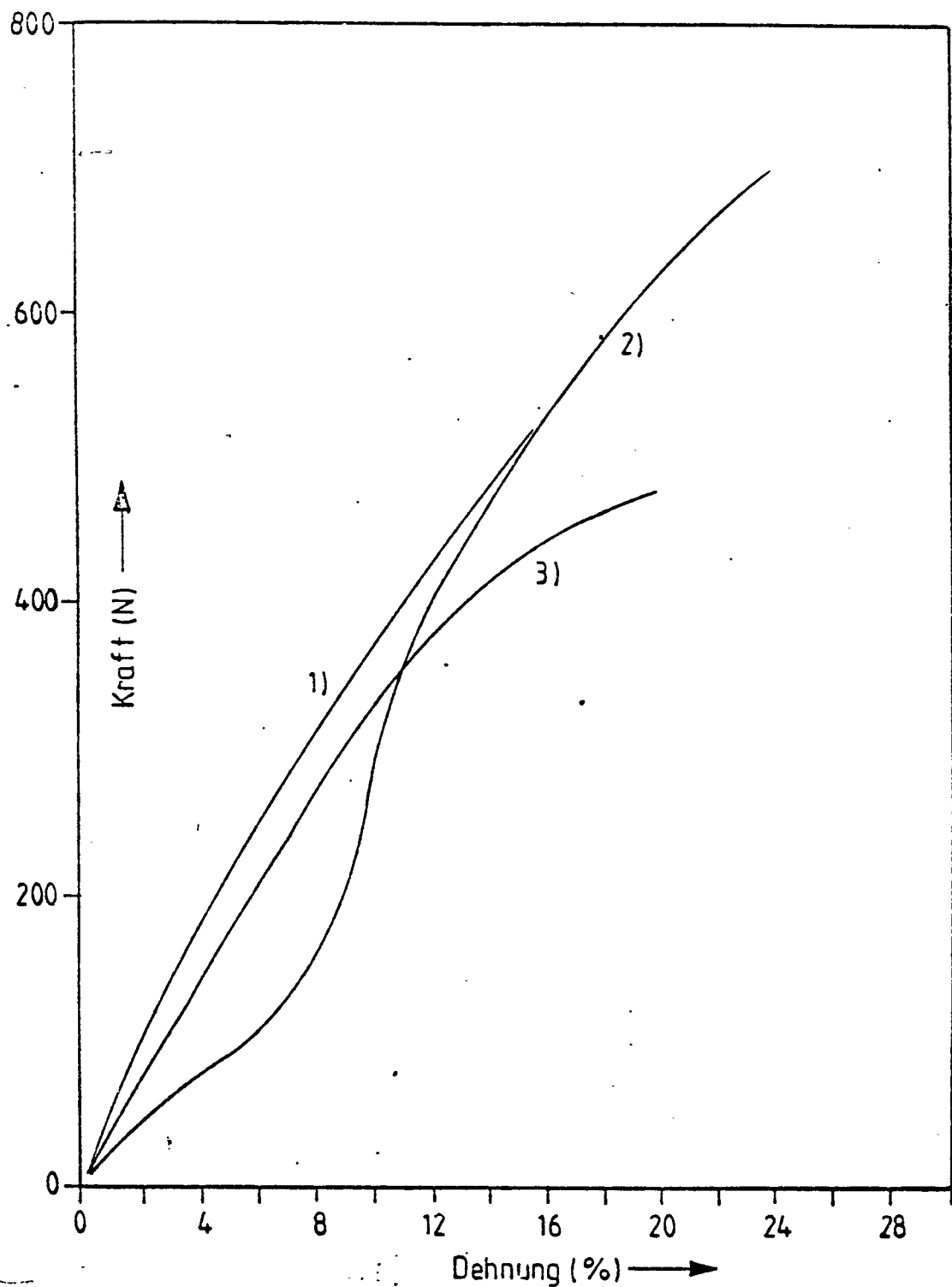
20

25

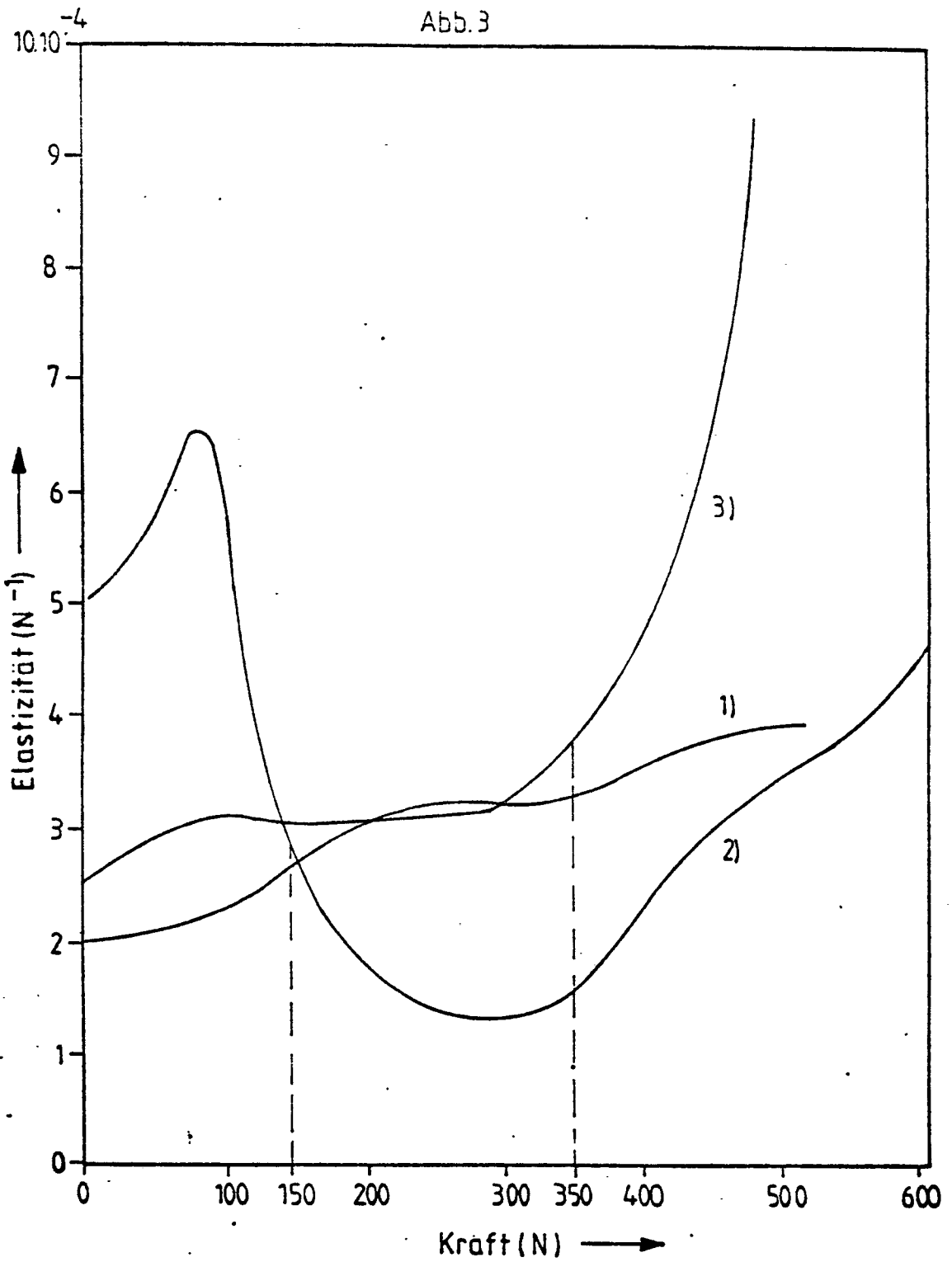
30

35

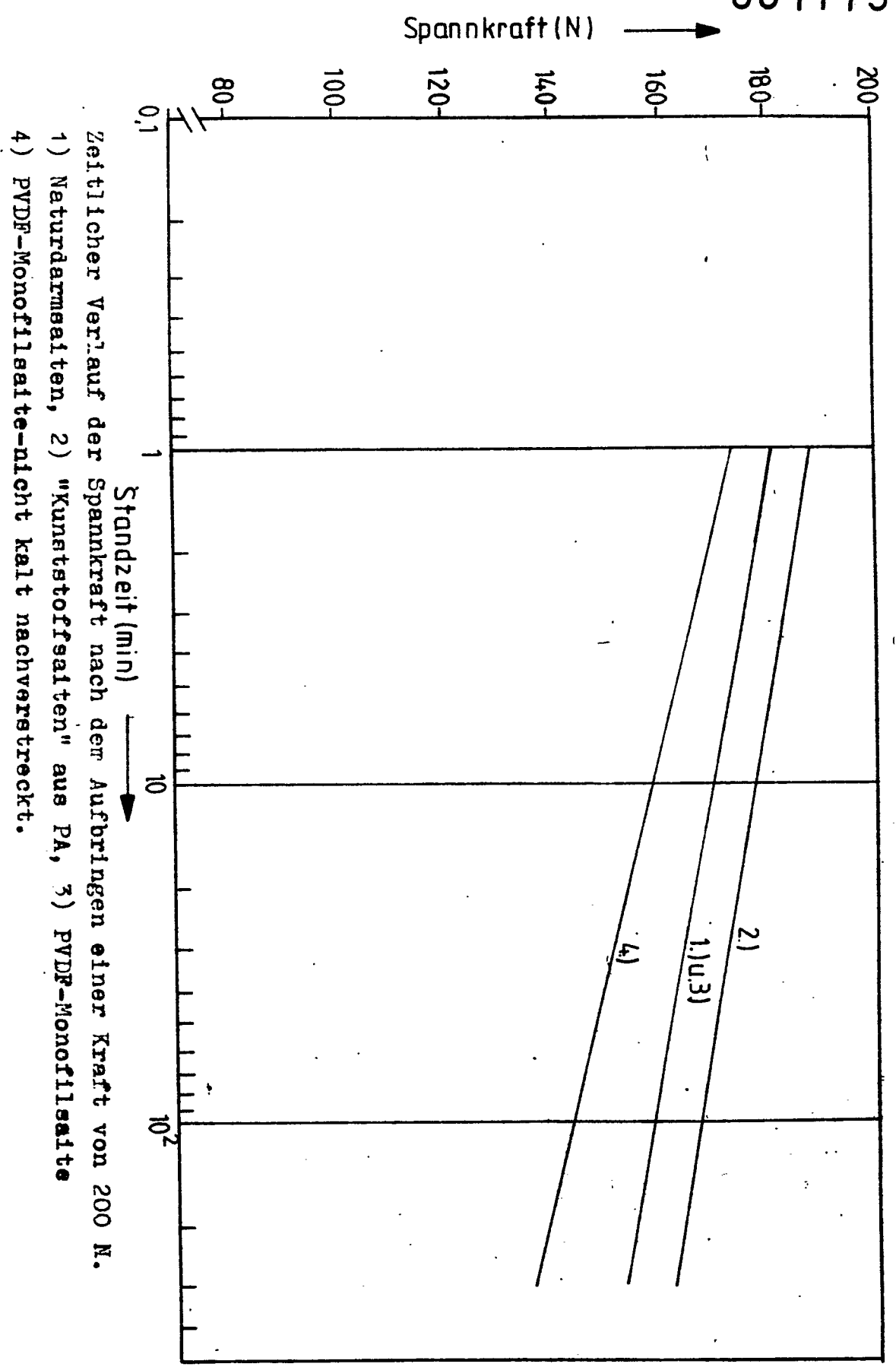
Abb. 2



Kraft-Dehnungsdiagramm von: 1) Naturdarmsaiten,
2) "Kunststoffsaiten" aus PA, 3) PVDF-Monofilsaite

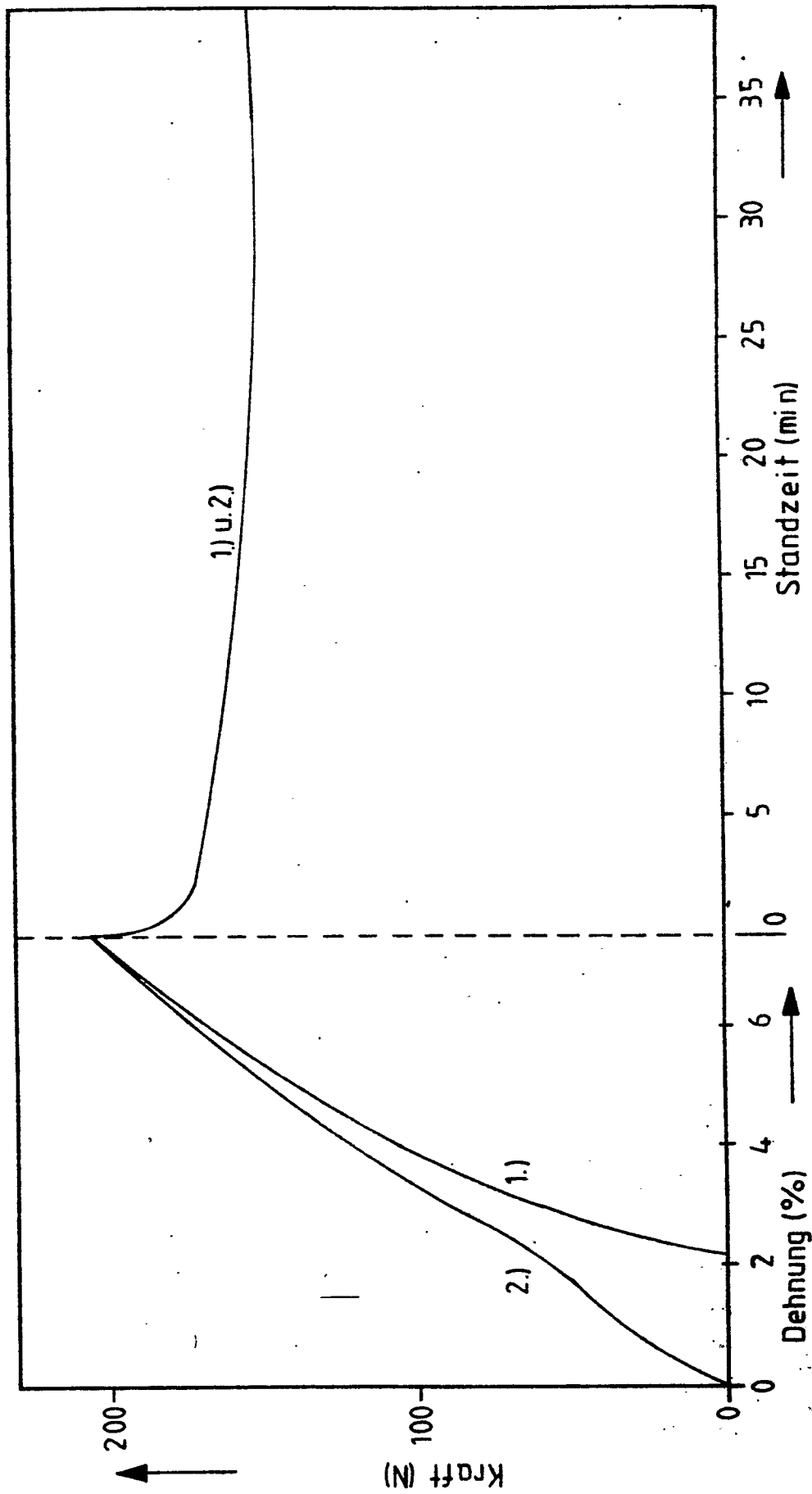


Elastizität als Funktion der Vorspannungskraft von:
 1) Naturdarmsaiten, 2) "Kunststoffsaiten" aus Pa,
 3) PVDF-Monofilsaite



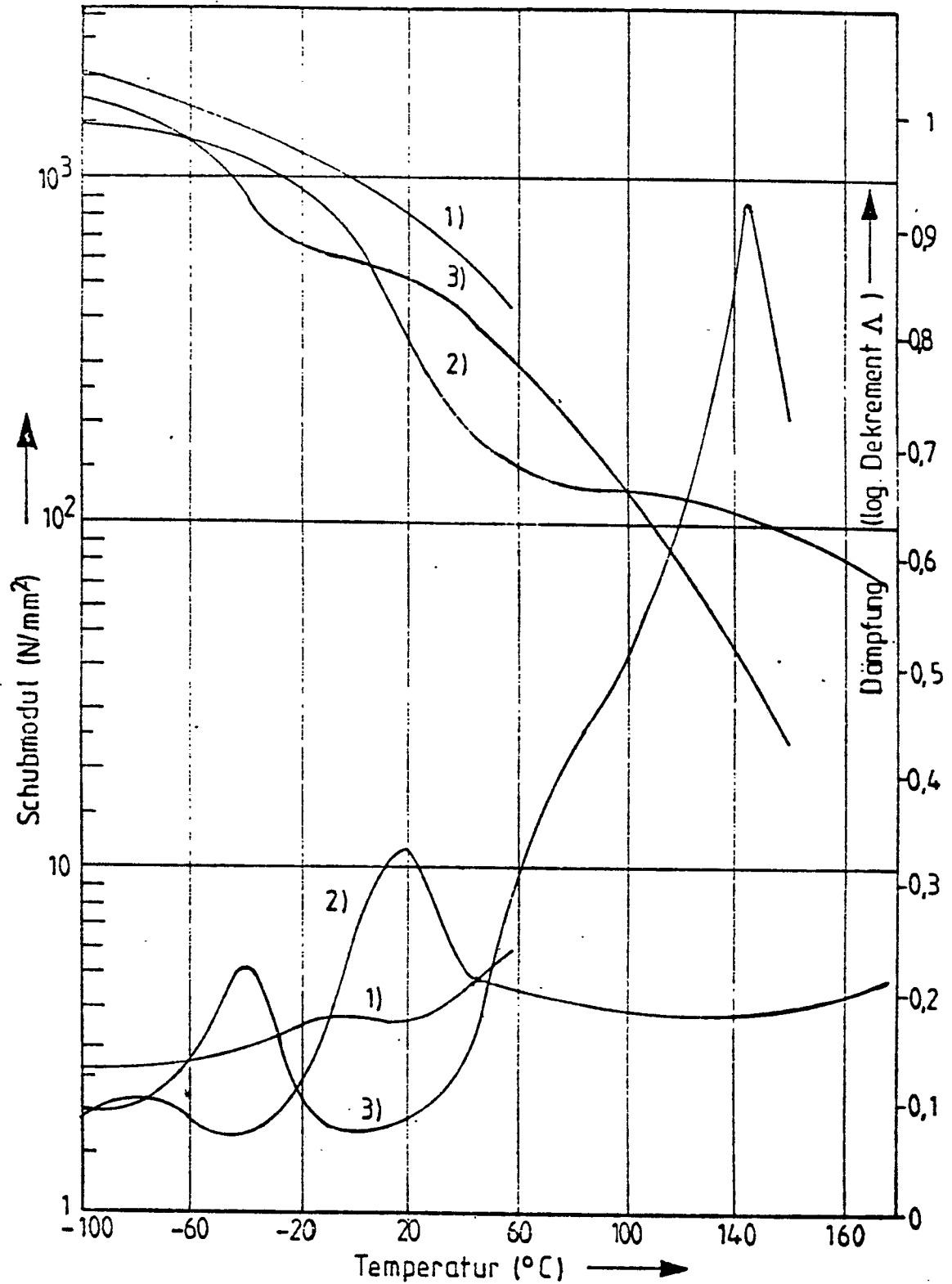
Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf

Abb. 5



Kraft-Dehnungsdiagramm
Naturdarmsaiten, 2) PVDF-Monofilseile
Zeitlicher Verlauf der Kraft bei konstanter Dehnung

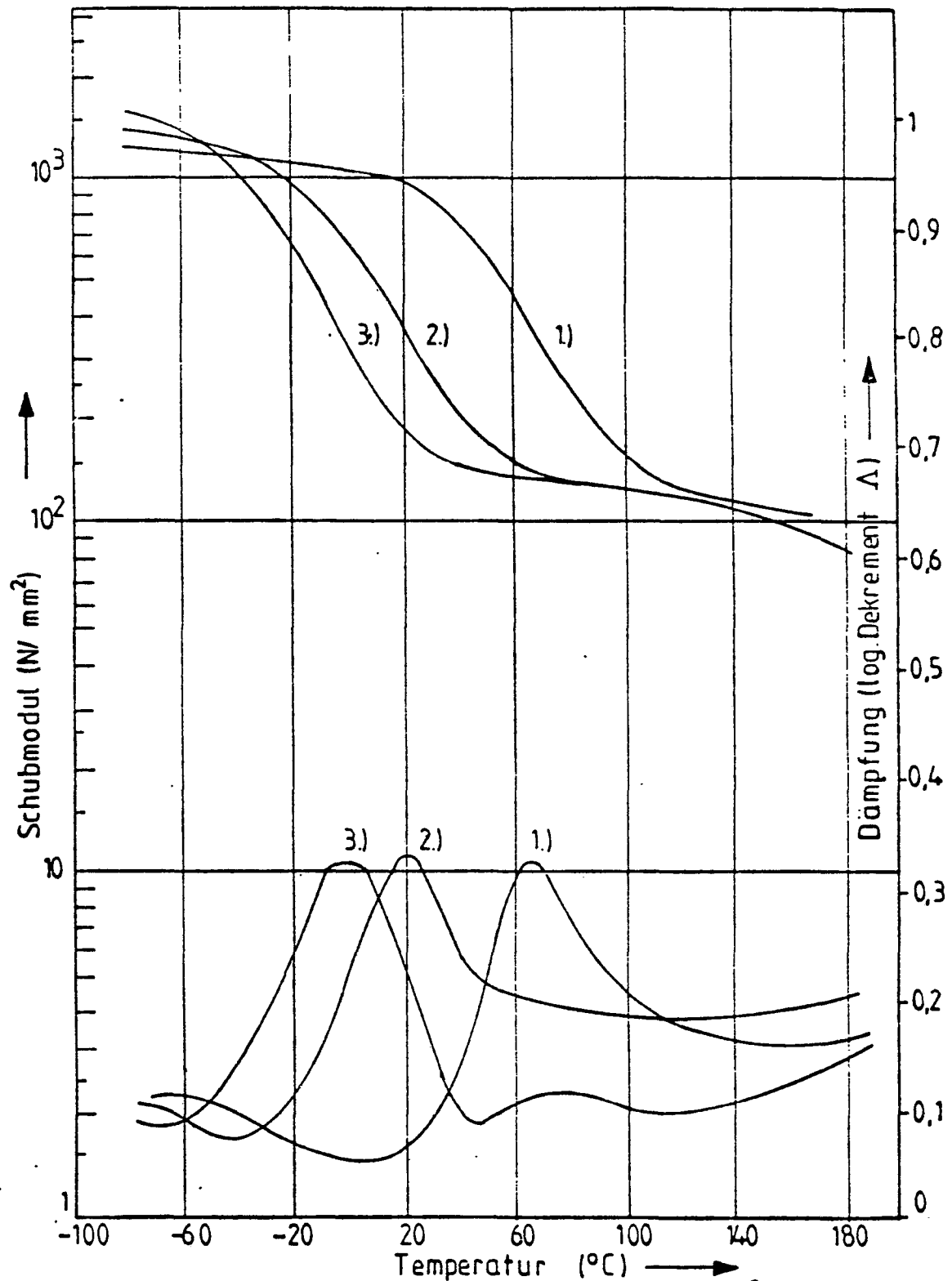
Abb. 6



Torsionsschwingversuch nach DIN 53 445 von:
 1) Naturdarmsaiten, 2) "Kunststoffsaiten" aus PA,
 3) PVDF-Monofilsaiten

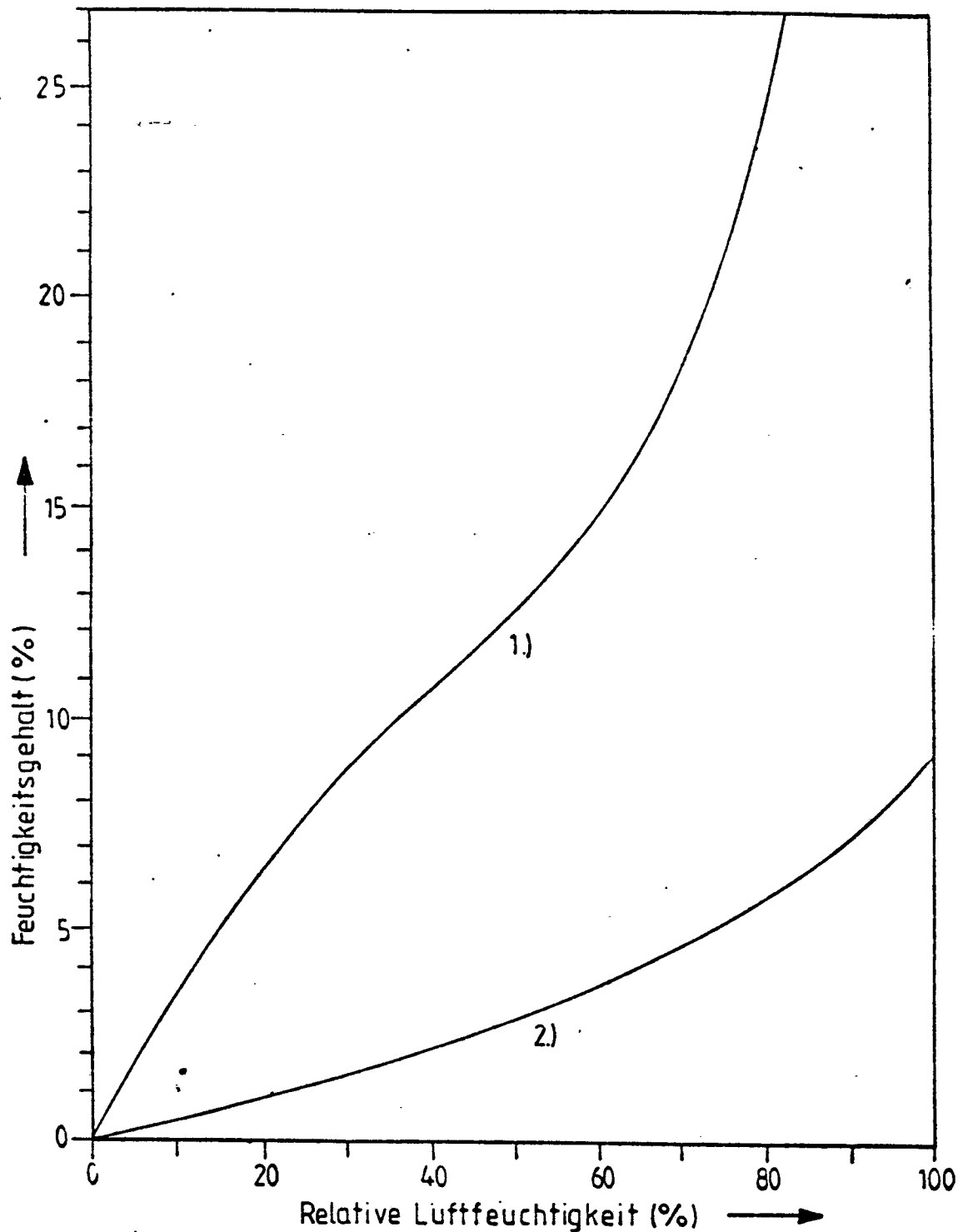
Abb 7

Torsionsschwingungsversuch nach DIN 53 445



Polyamid 6.6: 1) trocken 2) gesättigt bei 23°C, 50% r.F.
 3) gesättigt in Wasser bei 23°C

Abb.8



Gleichgewichts-Feuchtigkeitsgehalt als Funktion der rel. Feuchtigkeit bei 23°C von:

1) Naturdarmsaiten, 2) "Kunststoffsaiten" aus PA 6.6.