

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 049 368
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 81106902.0

(51)

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

(22)

Anmeldetag: 03.09.81

(30)

Priorität: 03.10.80 DE 3037457

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.04.82 Patentblatt 82/15

(84)

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

(71)

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

(72)

Erfinder: Tappe, Günther, Dr.
Kleiststrasse 2
D-5210 Troisdorf-Sieglar(DE)

(72)

Erfinder: Gasper, Bertram
Im Feldbruch
D-5210 Troisdorf-Spich(DE)

(72)

Erfinder: Laubenberger, Herbert
Emil-Müller-Strasse 13
D-5210 Troisdorf(DE)

(72)

Erfinder: Weiss, Richard, Dr.
Stresemannstrasse 16
D-5210 Troisdorf(DE)

(54)

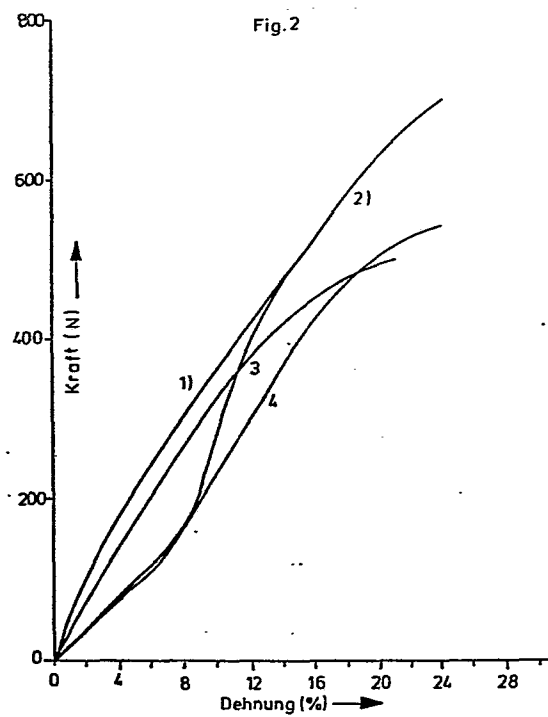
Saite aus Kunststoff.

(57)

Saite aus mindestens einem Monofil bestehend aus 99
bis 86 Gew.-% Polyvinylidenfluorid und 1 bis 14 Gew.-%
Acrylaten.

EP 0 049 368 A1

./...



Kraft-Dehnungsdiagramm von : 1) Naturdarmsaiten,
 2) "Kunstdarmsaiten" aus PA, 3) PVDF-Monofile,
 4) Monofile aus modifizierten PVDF

Troisdorf, den 22. Sept. 1980
- 1 - OZ 80067 MG/Bd

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

Troisdorf Bez. Köln

Saite aus Kunststoff

Die Erfindung betrifft eine Saite aus mindestens einem Monofil Kunststoff.

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-, 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 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 Ge-
brauch auftretenden Bedingungen auch eine gute Widerstands-
fähigkeit besitzen, insbesondere eine gute Scheuerfestig-
5 keit ihrer Eigenschaften von den Umweltbedingungen sowie
insgesamt eine gute Widerstandsfähigkeit gegen die ver-
schiedensten Belastungen, denen sie bei ihrer Montage an
den verschiedenen Trägern ausgesetzt sind, für die sie
bestimmt sind. Das Anforderungsprofil für Tennisschläger-
10 saiten ist z.B. in der Zeitschrift "Test" Nr. 6, 1978,
Seiten 512 bis 517 dargestellt.

Seit langer Zeit werden Darmsaiten für Musikinstrumente
und zum Bespannen von hochwertigen Tennisschlägern ver-
15 wendet. Die Erholbarkeit 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 Darm-
saiten die Längenzunahme bzw. Dehnung in Abhängigkeit
20 von der ausgeübten Zugkraft linear und ändert sich von
Lastzyklus zu Lastzyklus praktisch nicht, was ein Indiz
für ein geringes Fließens ist. Alle Zugdehnungskraft-
kurven weisen jedoch Stufen bzw. Sprünge auf, welche durch
das Anreißen gewisser Einzelfasern oder auch der Auflö-
25 sung bzw. Auffaserung von Windungen der mit einem
Drall versehenen Saiten entstehen. Die vor-
stehend beschriebenen Erscheinungen verkürzen dementspre-
chend die Lebensdauer von Darmsaiten. Bei Darmsaiten ist
die Lebensdauer deutlich dem Durchmesser derselben propor-
30 tional; 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
Saite. Weiterhin haben Darmsaiten auch keine kon-
35 stante 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
widerstandsfähig sind, da ihre dünne Hülle nur eine
5 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
von einer Hülle oder einem geflochtenen Schlauch um-
25 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 Kunst-
stoff, 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 be-
spannten 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 Maß-
änderungen tritt bei Erhöhung des Feuchtigkeitsgehaltes
der Saiten ein Abbau der Vorspannungskraft der gespannten
Saite auf, wodurch beispielsweise eine Tennisschlägerbe-
spannung 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 Poly-
amid ergibt sich aus der Tatsache, daß bei einem Feuch-
20 tigkeitgehalt des Polyamides von ca. 3 %, der sich bei
Luftfeuchtigkeiten von 50 % relativer Feuchtigkeit ein-
stellt, 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 Rei-
25 bung schlechter zurück. Außerdem treten bei diesen Saiten
aus Polyamid starke Änderungen der Elastizität bei Tempe-
raturänderungen auf.

In der deutschen Patentanmeldung P 29 14 606.3 wird nun be-
30 reits eine Saite aus Kunststoffmaterial vorgeschlagen,
die den Darmsaiten besser angeglichen ist und zugleich die
Vorteile der bekannten Saiten aus Kunststoffmaterialien
aufweist. Diese Saite besteht aus mindestens einem Monofil
aus Polyvinylidenfluorid.

- 7 -

1 Es hat sich nun gezeigt, daß diese Kunststoffsaiten aus
Polyvinylidenfluorid keine hohe Dämpfung bei Raumtempe-
ratur haben und daher schneller zurückfedern, daß sie
gleichzeitig wesentlich elastischer sind als alle bisher
5 bekannten Kunststoffsaiten und nicht so schnell altern.
Saiten aus Polyvinylidenfluorid sind in ihrer Elastizität
bzw. in ihrem elastischen Verhalten demjenigen von hoch-
qualifizierten Naturdarmsaiten angenähert. Darüber hinaus
wird gegenüber von Saiten aus Naturdarm und insbesondere
10 Polyamid der Nachteil, der bei diesen durch Maßänderungen
infolge Feuchtigkeitsaufnahme entsteht, vermieden, da die
Feuchtigkeitsaufnahme von Polyvinylidenfluorid im Sätti-
gungszustand unter 0,2 % liegt. Dies bedeutet, daß Poly-
vinylidenfluorid wesentlich feuchtigkeitsbeständiger ist
15 als die heute üblichen Kunststoffsaiten aus Polyamid.
Dies gilt insbesondere für den für den praktischen Ge-
brauch wichtigen Temperaturbereich von +15°C bis 50°C.
Darüber hinaus haben Saiten aus Polyvinylidenfluorid mit
die beste Witterungsbeständigkeit von allen Kunststoff-
20 monofilien.

Die Elastizität des Polyvinylidenfluoridmonofilien ist
bei einer Vorspannkraft der Saite im Bereich zwischen
170 bis 320 N derjenigen einer Naturdarmsaite ange-
glichen. Diese Elastizität des Polyvinylidenfluoridmono-
25 filien kann für die in Frage kommenden
Dicken eingestellt werden, so daß gleiche Spiel-
eigenschaften dickenunabhängig erreicht werden. Eine
weitere wesentliche Eigenschaft besteht darin, daß die
Relaxation des Polyvinylidenfluoridmonofilien gleich oder
30 geringer als bei Naturdarmsaiten ist, bei einer vergleichs-
weise aufgebrachten Vorspannkraft von 200 N. Somit zeich-
nen sich aus Polyvinylidenfluoridmonofilien ausgebildeten
Saiten durch eine hohe Elastizität bei einer geringen
Relaxation aus. Die Elastizität kann für die Saite aus
35 Polyvinylidenfluoridmonofilien bei einer Vorspannkraft von
200 N zwischen $2,0$ bis $5,0 \times 10^{-4} \text{ N}^{-1}$, vorzugsweise an-

1 nähernd $3,3 \times 10^{-4} \text{ N}^{-1}$ erreicht werden.

Das für eine Saite, insbesondere auch für die Bespannung
von Ballspielschlägern erforderliche Verhältnis zwischen
5 hoher Elastizität der Monofile und geringer Relaxation
derselben wird bei Polyvinylidenfluoridmonofilen dadurch
erreicht, daß das Polyvinylidenfluoridmonofil im Ver-
hältnis zwischen 1 : 3 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 4 bis
1 : 5 axial verstreckt ist. Durch die Wahl der Ver-
10 streckungstemperatur, der Verstreckungsverhältnisse und
der Verweilzeit kann man die Elastizität oberhalb einer
Dehnung von 7 bis 8 % stark verändern. Man kann also
Saiten mit der gewünschten Elastizität bereits bei der
Warmverstreckung herstellen. Spannt man diese Saiten je-
15 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,
wird bei höheren Temperaturen vorverstreckt, so daß die
20 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 man die Länge des linearen Kraftdehnungsbereiches
25 festlegen.

Es ist daher besonders vorteilhaft, die Polyvinyliden-
fluoridmonofile mindestens noch einmal kalt nachzuver-
strecken. Durch dieses Nachverstrecken wird insbesondere
die Relaxation des Monofils verringert, jedoch fällt auch
30 die Elastizität ab und die Reißdehnung. Dieser Nachver-
streckung sind daher Grenzen gesetzt.

1 Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet von Monofilen aus Poly-
vinylidenfluorid sind Bespannungen von Ballspielschlägern,
insbesondere Tennisschlägern. Hier wird der Vorteil der
hohen Witterungsbeständigkeit und der Feuchtigkeitsunab-
5 hängigkeit voll genutzt. Hinzu kommt, daß Monofilesaiten
aus Polyvinylidenfluorid den hochwertigen Naturdarmsaiten
angenäherte Spieleigenschaften mit einer entsprechenden
Elastizität und Relaxationsverhalten aufweisen. Jedoch
hat sich herausgestellt, daß Monofile aus Polyvinyliden-
10 fluorid im Temperaturbereich von -20°C bis 30°C , eine
geringe Dämpfung gemessen bei einer Messfrequenz von
ca. 1 Hz aufweisen. Infolge dieser geringen Dämpfung und
der damit verbundenen geringen Energievernichtung haben
Bespannungen mit Monofilen aus Polyvinylidenfluorid eine
15 sehr gute Ballbeschleunigung. Andererseits klingen jedoch
die beim Auftreffen eines Balles auf die Bespannung aus
Polyvinylidenfluoridmonofilen erzeugten Schwingungen
langsamer ab, so daß Armgelenke über einen längeren Zeit-
raum mechanisch belastet werden. Es ist nun zwar möglich,
20 Ballspielschläger mit einer höheren Eigendämpfung durch
eine entsprechende Konstruktion des Ballspielschläger-
rahmens einzusetzen, so daß auch Monofile aus Polyvinyli-
denfluorid mit solchen Schlägern nur noch ein sehr kurzes
Nachschwingen aufweisen. Solche Ballspielschläger mit
25 einer Bespannung aus reinem Polyvinylidenfluoridmonofil
sind armschonender und haben dennoch eine gute Ballbe-
schleunigung.

Dennoch stellt sich die Aufgabe, auch bei Monofilen auf
Basis von Polyvinylidenfluorid den beschriebenen Nachteil
30 der geringen Dämpfung insbesondere im Temperaturbereich
von -20°C bis $+30^{\circ}\text{C}$ zu beseitigen, um das Nachschwingen
der Saiten zu verkürzen und gleichzeitig die hervorragenden
Eigenschaften bei Einsatz von Polyvinylidenfluorid
für Saiten zu erhalten.

- 10 -

- 1 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einer Saite aus
mindestens einem Monofil aus Kunststoff dadurch gelöst,
daß Kunststoffe bestehend aus 99 bis 86 Gew.-% Polyvinyliden-
fluorid und 1 bis 14 Gew.-% Acrylaten verwendet
5 sind. Durch den Zusatz von Acrylaten zum Polyvinyliden-
fluorid gelingt es, die Dämpfung zu vergrößern, d.h. das
Nachschwingen entsprechender Monofile bei entsprechender
Belastung zu verkürzen.
- 10 Als Acrylate werden bevorzugt Polymethylmethacrylat,
Polymethylacrylat, Polyäthylacrylat bzw. Polypropylacry-
lat bzw. Mischungen dieser Acrylate vorgesehen. Eine
vorteilhafte Weiterbildung der erfindungsgemäßen Kunst-
stoffmischung für die Monofile sieht vor, daß als Acrylate
15 Copolymere von Vinylidenfluoridmonomer mit wenigstens
einem Acrylatmonomer, vorzugsweise ausgewählt aus der
Gruppe der Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate, wobei
die Alkylgruppen bevorzugt niedere Alkylgruppen mit
1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, vorgesehen ist, wobei
20 sich der Acrylatanteil aus dem Acrylatanteil der Copoly-
meren berechnet. Bevorzugt werden Mischungen von Poly-
vinylidenfluorid, reinen Acrylaten und Vinyliden-
fluoridacrylatpolymerisaten eingesetzt. Aus solchen
Abmischungen hergestellte Monofile können in ihrem
25 Dämpfungsverhalten eingestellt werden, und insbesondere
läßt sich die Dämpfung in dem gewünschten Temperatur-
bereich von -20°C bis $+20^{\circ}\text{C}$ auf ein Maß erhöhen, wie es
insbesondere bei der Verwendung als Bespannung von Ball-
spielschlägern wünschenswert und von Naturdarmsaiten her
30 bekannt ist.
- Die Copolymere aus Vinylidenfluoridmonomeren mit wenigstens
einem Acrylatmonomer sind Copolymere, die 10 bis 30
Gew.-% von dem angegebenen Acrylatmonomer enthalten.
- Das Copolymer mit einer derartigen Zusammensetzung kann
35 von einer Art sein, die durch Suspensionspolymerisation,
Emulsionspolymerisation, Pfropfpolymerisation oder durch

- 1 irgendein anderes geeignetes Polymerisationsverfahren hergestellt wird.

5 Eine bevorzugte Abmischung zum Herstellen der Monofile enthält neben Polyvinylidenfluorid bis zu 8 Gew.-% Acrylate und bis zu 25 Gew.-% Polyvinylidenfluorid-Acrylat-Polymerisate. Bevorzugt wird ein Gewichtsverhältnis wobei Polyvinylidenfluorid 90 bis 95 Gew.-% ausmacht und 10 bis 5 Gew.-% Acrylatanteile enthalten sind. Durch Veränderung der Anteile von Polymethylmethacrylat bzw.
10 Methyl-, Äthyl- und Propylacrylatanteile bei den Polyvinylidenfluorid-Copolymerisaten lassen sich die Dämpfungskurven der Gesamtmischung für die Monofile so einstellen, daß das Nachschwingen von aus den Monofilen hergestellten Saiten minimiert werden kann.

15 Die Erfindung wirkt sich besonders vorteilhaft bei Ausbildung der Saite aus mindestens einem Monofil aus, wobei sie bei der wirtschaftlich am interessantesten monofilen Saite sich voll bewährt und die Vorteile von
20 Naturdarmsaiten mit den bisher bekannten Vorteilen von Kunststoffsaiten verbindet. Die Saite kann jedoch auch aus mehreren Monofilen aus Polyvinylidenfluorid in Abmischung mit Acrylaten bestehen, die miteinander verdrillt, verflochten, verzwirnt oder ähnlich
25 miteinander verbunden sind. Hierunter sind auch komplett aufgebaute Saiten zu verstehen, die neben Kunststoffmonofilen auch noch weitere Bestandteile aufweisen.

Bei der starken Belastung, denen Saiten im gespannten
30 Betriebszustand unterworfen werden, kann auch bei den erfindungsgemäßen Monofilen ein Durchscheuern an den Kreuzungspunkten zweier Saiten auftreten. Um dieses zu vermeiden, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, die Oberfläche des Monofils zu beschichten, um den Reibungswiderstand zu erniedrigen und die Scheuerfestigkeit zu erhöhen, z. B. mit Polytetrafluor-

- 12 -

1 äthylen oder Silikonölen: Die erhöhte Scheuerfestigkeit bewirkt eine längere Lebensdauer. Dies ist auch ein Vorteil solcher Saiten bei der Verwendung als Bespannung für Ballspielschläger. Dies ist auch ein Vorteil solcher
5 Saiten gegenüber denjenigen aus Naturdarm.

Die erfindungsgemäße Saite ist im wesentlichen durch ihr Elastizitätsverhalten gekennzeichnet. Dieses ist im wesentlichen von den Eigenschaften des Polyvinyliden-
10 fluorids im Monofil abhängig.

Wie bei anderen makromolekularen Stoffen hängen auch manche der Eigenschaften von Polyvinylidenfluorid, insbesondere der Kristallinitätsgrad von der thermischen
15 Vorgeschichte des Materials ab. Während durch schnelles Abkühlen nach der Verarbeitung ein weitgehend amorphes Material guter Flexibilität entsteht, führen langsames Abkühlen oder Tempern bei ca. 135°C zu hochkristallinen Teilen, die bei höherer Dichte einen größeren Zug- und
20 Biegemodul besitzen und eine verbesserte Zeitstandfestigkeit aufweisen. Das Verfahren zum Herstellen einer Saite gemäß der Erfindung sieht vor, daß ein Strang aus Polyvinylidenfluorid und Acrylaten bei einer Schmelztemperatur des Polyvinylidenfluorids zwischen 250 und 350°C ,
25 vorzugsweise zwischen 260°C 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 Monofil auf Raumtemperatur (ca. 20°C) abgekühlt wird und anschließend
30 kaltverstreckt wird. Durch die erfindungsgemäße Kombination der Verfahrensschritte einer Warmverstreckung mit einer kalten jedoch relativ geringen Nachverstreckung der Monofile werden die hervorragenden Eigenschaften, die für eine Saite erforderlich sind, erreicht, nämlich ein den
35 Naturdarmsaiten angenähertes über lange Zeiträume gleichbleibendes elastisches Verhalten und eine Verringerung der

- 1 Relaxation des Polyvinylidenfluorids auf einen für die
Spieleigenschaften akzeptablen Wert. Bevorzugt wird die
Kaltverstretchung des Monofiles bis zu einem solchen
Grade durchgeführt, daß eine Längung des Monofils um 1
5 bis 3 % erfolgt. Dieser Umfang der Kaltverstretchung ist
ausreichend, um die gewünschte Reduzierung der Relaxa-
tion zu erreichen. Bei der kalten Nachverstretchung
werden die Knotenreißkraft und die Reißdehnung praktisch
kaum verändert, während die Elastizität etwas ansteigt.
- 10 Die erzielbare Elastizität, Knotenreißkraft und Reiß-
dehnung des Monofils hängen auch von der Temperatur ab,
bei der die Warmverstretchung durchgeführt wird. Die
Temperatur für die Warmverstretchung und auch das Ver-
stretchungsverhältnis, das bevorzugt zwischen 1 : 3 bis
15 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 einer monofilen Saite zu erhalten, muß die zu ver-
stretchende Dicke des Stranges bei einem Verstretchungsver-
20 hältnis von 1 : 5 zwischen 2,7 bis 3,4 mm und bei einem
Verstretchungsverhältnis z.B. von 1 : 8 zwischen 3,4 bis
4,2 mm gewählt werden.

Vorteilhaft ist es auch, die bei einer Temperatur zwischen
130 bis 145°C warmverstretchten Monofile vor Abkühlung
25 auf Raumtemperatur noch einer Temperatur bei etwas über
der Verstretchungstemperatur liegenden Temperatur zu
unterwerfen, um Spannungen abzubauen.

Die gewünschte Kaltverstretchung wird beispielsweise er-
30 findungsgemäß dadurch erreicht, daß das Monofil mit einer
gleichmäßigen Spannkraft von mindestens 200 N, vorzugs-
weise 230 bis 280 N aufgewickelt wird und mindestens fünf
Minuten, vorzugsweise bis zu einer Stunde oder ggf. mehr
unter Spannung aufgewickelt verbleibt, bis es nach seiner
35 Entspannung seinem Verwendungszweck zugeführt wird.

- 1 Für die bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen
Saite als Bespannung von Ballspielschlägern, insbesondere
von Tennisschlägern werden Monofile eingesetzt mit einer
Elastizität von $2,7$ bis $3,6 \times 10^{-4} \text{N}^{-1}$ bei einer Vor-
5 spannkraft von 200 N , einer Reißdehnung von 16 bis 30% ,
einer Reißfestigkeit zwischen 300 bis 500 N/mm^2 bei einem
Durchmesser von $1,2$ bis $1,5 \text{ mm}$.

Die Erfindung wird nachfolgend an einem Ausführungsbei-
spiel als Tennisschlägersaite näher erläutert. Nach-
10 folgend werden die Eigenschaften, die für den praktischen
Einsatz der erfindungsgemäßen Saite aus Polyvinyliden-
fluorid und Acrylaten für die Bespannung von Tennis-
schlägern von Bedeutung sind, kurz beschrieben. Hierzu
15 ist noch anzumerken, daß Tennisschlägersaiten beim Be-
spannen mit einer Vorspannkraft je nach der Spielart des
Spielers zwischen 150 N bis 300 N , vorzugsweise etwa
 200 N aufgezogen werden. Es ergeben sich nachfolgende
Anforderungen:

20 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
25 Tennisschlägers in unterschiedlicher Form. Da im all-
gemeinen die Längssaiten eine höhere Vorspannung
haben als die Quersaiten, werden diese Kräfte in stär-
kerem Maße von den Längssaiten und in geringerem Maße
von den Quersaiten aufgenommen. Die durch einen Ball
30 auf eine Saite ausgeübte Kraft dürfte schätzungsweise
bei Durchschnittsspielern nicht mehr als 50 N be-
tragen.

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 Ball-
beschleunigung und ein zu kleiner Verformungsweg eine
schlechte Ballführung. Die Naturdarmsaiten haben nach
allen bisherigen Erfahrungen ein Elastizitätsverhalten,
5 das sowohl eine gute Ballführung und -beschleunigung ge-
währleistet.

e) Rückstellvermögen:

Die Saite soll nach kurzzeitiger Belastung schnell in
ihren Ausgangszustand zurückkehren. Das bedeutet, daß die
10 innere Reibung des verwendeten Materials klein sein soll.
Ist allerdings die innere Reibung zu gering, so tritt z.B.
bei Ballspielschlägersaiten ein unerwünschtes Nach-
schwingen auf. Ein Maß für die innere Reibung ist die
Dämpfung.

15 f) Scheuerfestigkeit:

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 werden die Eigenschaften einer monofilen Saite
aus einem erfindungsgemäß modifizierten Polyvinyliden-
fluorid, die als Tennisschlägersaite zum Einsatz kommen
soll, beschrieben und in ihren Eigenschaften untersucht
25 und verglichen mit einer multifilen hochwertigen Kunst-
stoffsaiten aus Polyamid des Typs Hy-O-Sheep der Fa. Rucanor
GmbH, Köln und einer Naturdarmsaite des Typs Victor Im-
perial der Fa. Hoffmann von Cramm KG, Unteraching und
einer monofilen Saite aus reinem Polyvinylidenfluorid. Das
30 erfindungsgemäße Monofil besteht aus 79 Gew.-% Polyvinyli-
denfluorid und 3,5 Gew.-% PMMA und 17,5 Gew.-% Vinyliden-
fluorid-Äthylacrylat-Pfropf-Polymerisat mit 20 Gew.-%
Äthylacrylat. Die Abb. 1 zeigt die Zusammenstellung des
Vergleichs der mechanischen Eigenschaften in tabellarischer
35 Form für die hier genannten monofilen Saiten. Abb. 2 zeigt
das Kraft-Dehnungs-Diagramm. Abb. 3 stellt die Elastizität

- 1 als Funktion der Vorspannungskraft dar. Abb. 4 die Abhängigkeit von Schubmodul und Dämpfung von der Temperatur

Die in der Tabelle gem. Abb. 1 und Abb. 3 angegebene Elastizität α ist definiert als das Verhältnis der Dehnungsänderung $\Delta \epsilon$ bei einer Kraftänderung Δk

5

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

- 10 für eine reversible Verformung.

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
15 DIN 53 455 die Reißkraft gemessen. Die Eigenschaftswerte sind 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 Spann-
20 klemmen für eine Saite stehen fest, die Spannklemmen für die andere Saite sind beweglich. Die bewegliche Saite wird von oben kommend unter die feststehende Saite hergezogen und nach oben weitergeführt. Mit einer Tourenzahl von 100 Zyklen pro Minute wird diese Saite hin- und her-
25 bewegt. Der Kreuzungspunkt beider Saiten kann sich während der Prüfung etwa um 10 mm hin- und herschieben. Die mit diesem Gerät ermittelte Scheuerfestigkeit ist bei den Tennisschlägersaiten aus Polyamid am günstigsten. Die Naturdarmsaiten unterscheiden sich in Scheuerfestigkeit
30 sehr stark. Es gibt Saiten, die bereits nach 600 Zyklen reißen, andere dagegen erst nach 2000 Zyklen. PVDF-Monofile haben eine Scheuerfestigkeit, die geringfügig schlechter ist als die der Naturdarmsaiten. Dagegen besitzen PVDF-Monofile bzw. modifizierte PVDF-Monofile
35 gemäß der Erfindung deren Oberfläche z.B. mit Teflon^(R)

1 beschichtet wurde, Scheuerfestigkeiten, die wesentlich besser als die von Naturdarmsaiten sind, siehe Abb. 1.

Die Gegenüberstellung der Eigenschaftswerte von Tennis-
5 schlägersaiten aus Monofilen aus erfindungsgemäß acrylat-
modifiziertem PVDF zu hochwertigem Naturdarm und von
"Kunststoff-Saiten" zeigt, daß die modifizierten PVDF-
Monofilsaite eine Vielzahl der Nachteile von den Natur-
darmsaiten sowie den bekannten Kunststoffsaiten nicht
10 aufweist und gegenüber reinen PVDF-Saiten bezüglich der
Dämpfungseigenschaften wesentlich verbessert ist.

Das Kraftdehnungsdiagramm gem. Abb. 2 zeigt die charakte-
ristischen Unterschiede bei den Naturdarm- und den
Kunststoffsaiten. Auffällig ist hierbei insbesondere, daß
15 die Polyamidsaiten bei höheren Dehnungen einen hohen
Kraftanstieg aufweisen. Die Elastizität läßt sich aus
den Kraftdehnungsdiagrammen nach Abb. 2 gem. der voran-
gehend angegebenen Formel bestimmen, und sie ist als
Funktion der Vorspannung in Abb. 3 für die verschiedenen
20 Saiten dargestellt. Hieraus geht hervor, daß Monofile
auf Basis von Polyvinylidenfluorid bei Vorspannungs-
kräften von etwa 150 N bis 350 N etwa die gleiche
Elastizität aufweisen wie hochwertige Naturdarmsaiten.
Dagegen haben die Kunststoffsaiten aus Polyamid bei einer
25 Vorspannungskraft von 200 N eine wesentlich geringere
Elastizität.

In der Abb. 4 sind die Temperaturkurven des Schubmoduls
und der Dämpfung, gemessen im Torsionsschwingungsversuch
30 gem. DIN 53 445 wiedergegeben. Die Saiten aus Naturdarm
und auf Basis von Polyvinylidenfluorid verändern den
Schubmodul im Temperaturbereich bis +20°C nur wenig. Da-
gegen ändern sich Kunststoffsaiten auf Basis von Polyamid
in diesem Temperaturbereich sehr stark, was darauf zu-
35 rückzuführen ist, daß durch den relativen Feuchtigkeits-
gehalt die Glasübergangstemperatur des Polyamids er-

- 19 -

1 niedrigt wird, wobei die Feuchtigkeitssättigung bei 23°C und 50 % rF eine Glasübergangstemperatur von 20°C bedeutet.

5 Der Vergleich der Dämpfungskurven von Naturdarmsaite, Polyamidsaite, reinem PVDF-Monofil und erfindungsgemäß acrylat-modifiziertem PVDF-Monofil gem. Abb. 4 zeigt, daß die höchste Dämpfung in dem in Frage kommenden Temperaturbereich in Praxis bei 23°C und 50 % relative Feuchte die gesättigte Polyamidsaite hat. Eine vollkommen trockene 10 Polyamidsaite hingegen hat eine sehr geringe Dämpfung. Eine deutlich niedrigere Dämpfung weist die bei 23°C und 50 % relative Feuchte mit Feuchtigkeit gesättigte Naturdarmsaite auf. Die geringste Dämpfung hat die reine PVDF-Saite. Eine solche geringe Dämpfung bedeutet, daß 15 solche Saiten länger nachschwingen, was eine längere Vibration eines Ballspielschlägers bewirkt. Die erfindungsgemäßen acrylat-modifizierte PVDF-Saite zeigt in dem in Frage kommenden Temperaturbereich ein an die Naturdarmsaite angenähertes erwünschtes Dämpfungsverhalten.

20

25

30

35

Abbildung 1
Vergleich der mechanischen Eigenschaften

Saite	Dichte g/cm^3	Dicke (mm)	Reißkraft (N)	Reißdehnung (%)	Knotenreißkraft (N)	Scheuer- festigkeit Zyklenzahl
Naturdarmsaite (1) Victor Imperial	1,33	1,3	440	15	200	2000-15000
Kunststoffsaiten (2) (PA) Hy-O-Sheep	1,11	1,4	750	25	400	50 000
PVDF-Monofilsaite (3)	1,78	1,3	480	20	350	300- 2000
Acrylat-modifizierte PVDF-Monofilsaite (4)	1,68	1,3	570	28	350	2000
Acrylat-modifizierte PVDF- Saite mit TEFLON be- schichteter Oberfläche	1,68	1,3	570	28	350	20000-50000

Troisdorf, den 22. Sept. 1980
OZ 80067 MG/Bd

1 Patentansprüche

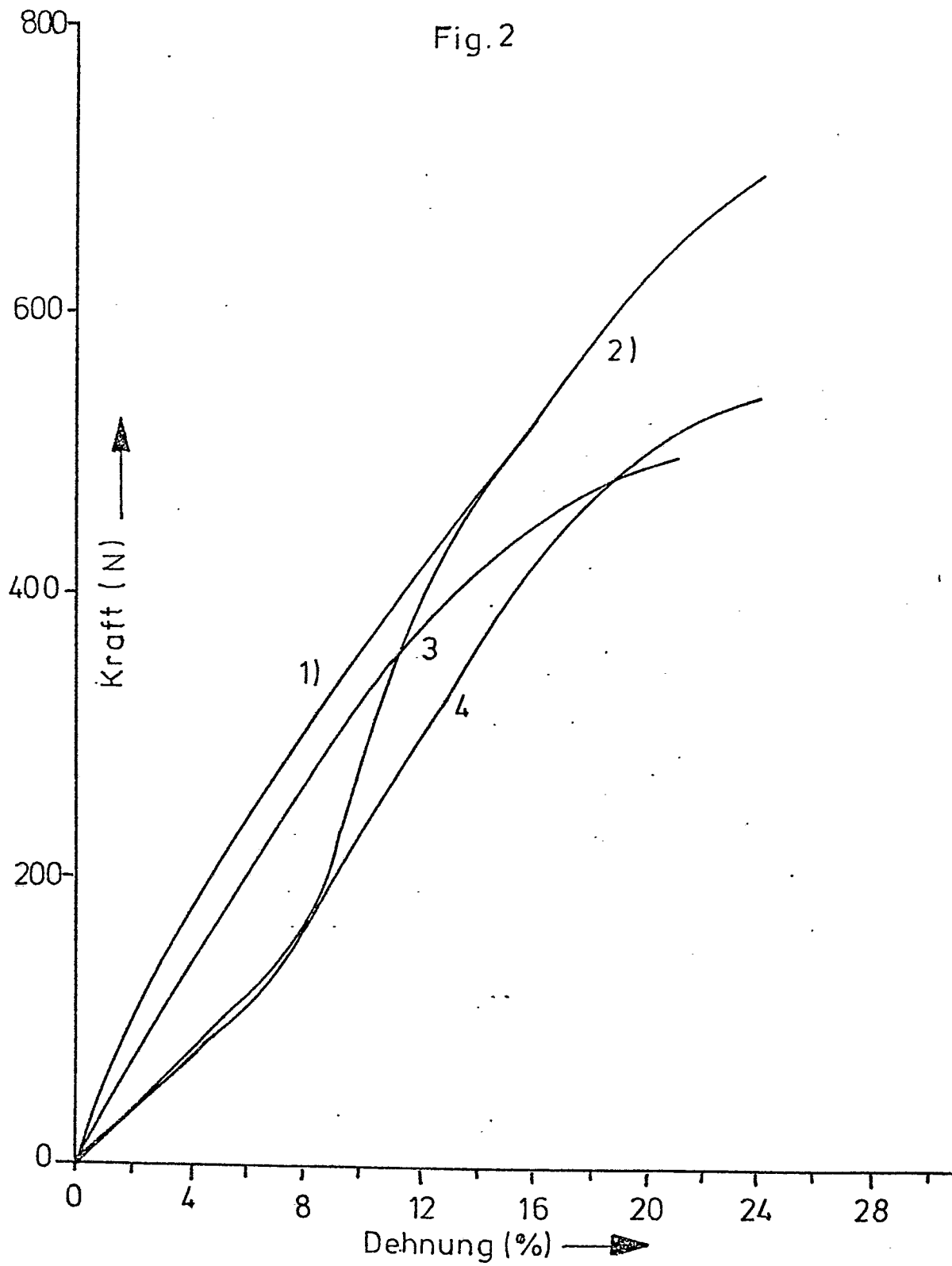
1. Saite aus mindestens einem Monofil aus Kunststoff,
dadurch gekennzeichnet, daß
5 Kunststoffe bestehend aus 99 bis 86 Gew.-% Polyvinylidenfluorid und 1 bis 14 Gew.-% Acrylaten verwendet sind.
2. Saite nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als
10 Acrylate Polymethylmethacrylate, Polymethylacrylate, Polyäthylacrylat, bzw. Polypropylacrylat bzw. Mischungen dieser Acrylate vorgesehen sind.
3. Saite nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
15 als Acrylate Copolymere von Vinylidenfluoridmonomer mit wenigstens einem Acrylatmonomer, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate, wobei die Alkylgruppen bevorzugt
niedere Alkylgruppen mit einem bis 4 Kohlenstoff-
20 atomen sind, vorgesehen ist, wobei sich der Acrylatanteil aus dem Acrylatgehalt Copolymeren berechnet.
4. Saite nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoff Mischungen von Polyvinylidenfluorid, Polymethylmethacrylat und
25 Vinylidenfluorid - Acrylat-Polymerisaten vorgesehen sind.
5. Saite nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß Vinylidenfluorid-Acrylat-Polymerisate enthaltend 10 bis 30 Gew.-% Acrylate vorgesehen sind.
30

- 2 -

- 1 6. Saite nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff neben Polyvinylidenfluorid 1 bis zu 8 Gew.-% Acrylate und bis zu
25 Gew.-% Vinylidenfluorid-Acrylat-Polymerisate
5 enthält.
7. Saite nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff 90 bis 95 Gew.-% Polyvinylidenfluorid und 10 bis 5 Gew.-% Acrylate
10 enthält.
8. Saite nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Bündel von Monofilen besteht, die miteinander verdreht, verflochten oder
15 in ähnlicher Weise verbunden sind.
9. Saite nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Monofil im Verhältnis zwischen
20 1 : 3 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 4 bis 1 : 5 axial verstreckt ist.
10. Saite nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Monofil nachverstreckt ist, wobei die Nachverstreckung eine Längung des Monofilens zwischen 1 bis 3 % bewirkt.
11. Saite nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Monofil mit einer den Reibungskoeffizienten erniedrigenden Beschichtung, z.B. Polytetrafluoräthylen, versehen ist.
25
12. Saite nach einem der Ansprüche 1 bis 11, gekennzeichnet durch die Verwendung als Bespannung von Ballschlägern, insbesondere von Tennisschlägern, wobei die
30 Monofile eine Elastizität von $2,7 \text{ bis } 3,6 \times 10^{-4} \text{ N}^{-1}$ bei einer Vorspannkraft von 200 N, eine Reißdehnung von 16 bis 30 %, eine Reißfestigkeit zwischen 300 bis
35 500 N/mm², bei einem Durchmesser von 1,2 bis 1,5 mm aufweisen.

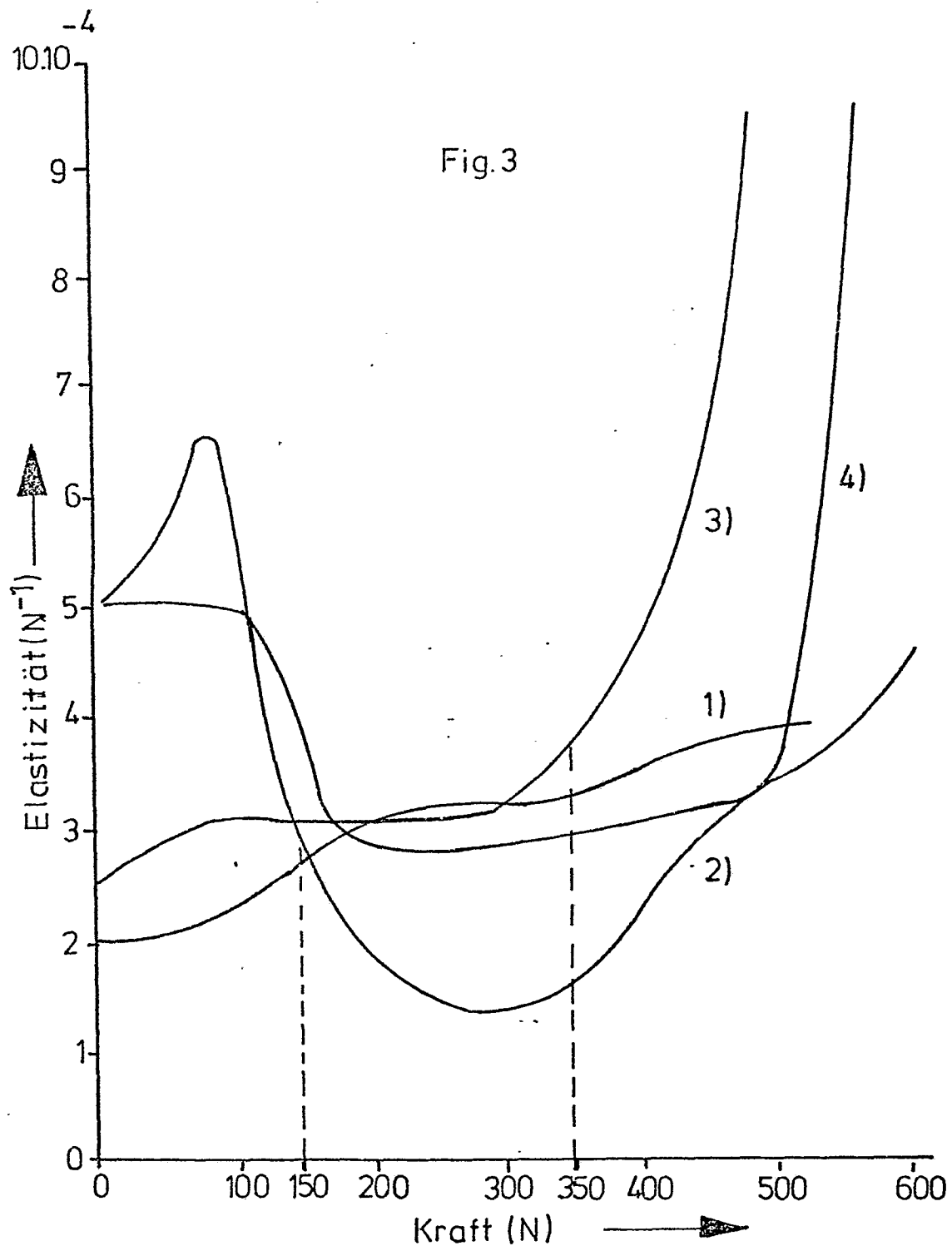
1/3

Fig. 2



Kraft-Dehnungsdiagramm von : 1) Naturdarmsaiten,
2) "Kunstdarmsaiten" aus PA, 3) PVDF-Monofile,
4) Monofile aus modifiziertem PVDF

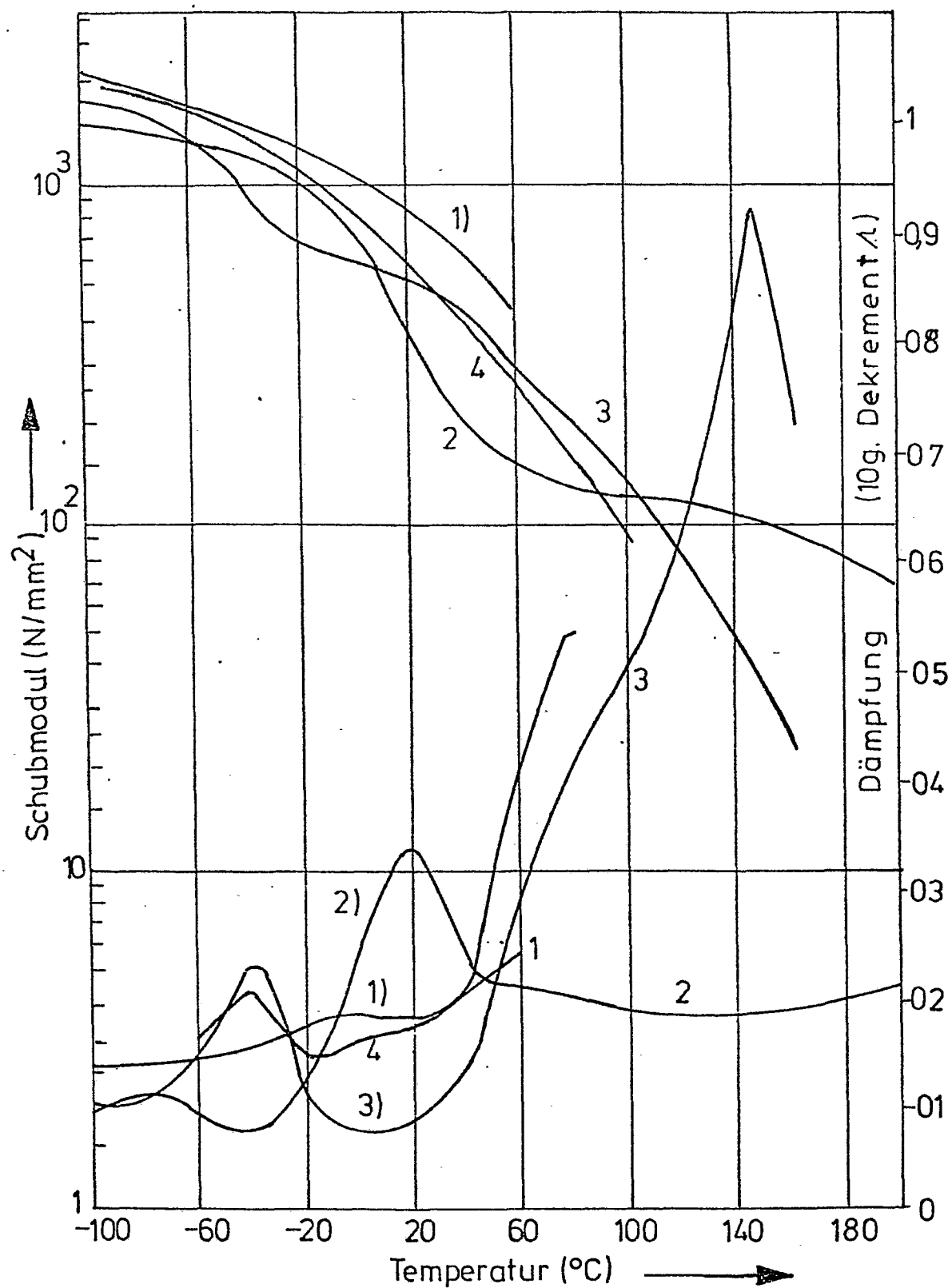
2/3



Elastizität als Funktion der Vorspannungskraft von:
 1) Naturdarmsaiten, 2) "Kunststoffsaiten" aus Pa,
 3) PVDF-Monofilsaite, 4) Monofile aus modifiziertem PVDF

3/3

Fig. 4



Torsionsschwingungsversuch nach DIN 53 445 von:
 1) Naturdarmsaiten, 2) "Kunstdarmsaiten" aus PA,
 3) PVDF-Monofile, 4) Monofile aus modifiziertem PVDF



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0049368

Nummer der Anmeldung
EP 81 10 6902

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>FR - A - 2 380 119 (FISCHER GESELLSCHAFT)</u> * Seite 4, Zeile 10 * -----		A 63 B 51/02 G 10 D 3/10
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			A 63 B 51/02 G 10 D 3/10 D 01 F 6/12
			KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 12-01-1982	Prüfer VAN GOETHEM	