



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 346 704
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **89109983.0**

51 Int. Cl. 4: **D01F 6/94**

22 Anmeldetag: **02.06.89**

30 Priorität: **15.06.88 DE 3820368**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.12.89 Patentblatt 89/51

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

71 Anmelder: **MONOFIL-TECHNIK GMBH**
Reutherstrasse 7
D-5202 Hennef/Sieg(DE)

72 Erfinder: **Bloch, Klaus**
Schwalbenweg 17
D-5205 St. Augustin 1(DE)
Erfinder: **Weber, Josef**
Ringstrasse 63
D-5202 Hennef(DE)

74 Vertreter: **Müller-Gerbes, Margot**
Friedrich-Breuer-Strasse 112
D-5300 Bonn 3 (Beuel)(DE)

54 **Verfahren zur Herstellung von Monofilen aus einer ternären Formmasse auf Basis thermoplastischer Kunststoffe und hieraus extrudierte Monofile.**

57 Die Erfindung befaßt sich mit einer ternären Formmasse auf Basis thermoplastischer Kunststoffe zum Herstellen von verstreckbaren hochtemperaturfesten Monofilen durch Extrusion, enthaltend teilkristalline Polyarylsulfide oder -oxide, kristalline bzw. teilkristalline Polyamide und apolare Polyfluor-carbone.

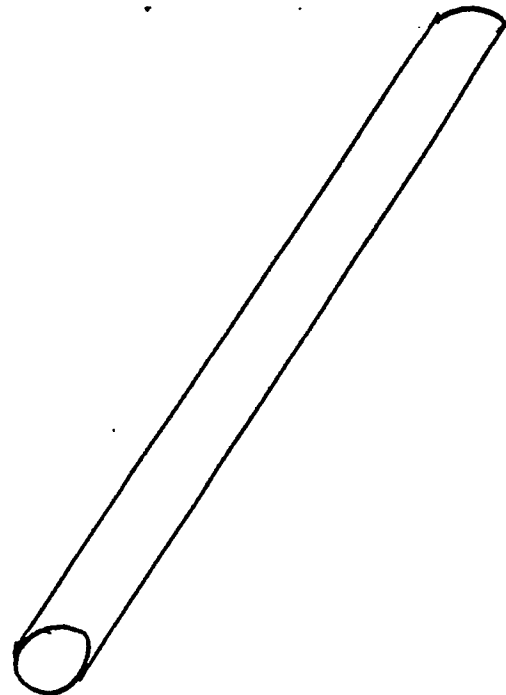


Fig 1

EP 0 346 704 A2

Verfahren zur Herstellung von Monofilen aus einer ternären Formmasse auf Basis thermoplastischer Kunststoffe und hieraus extrudierte Monofile

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von verstreckbaren Monofilen durch Extrusion einer ternären Formmasse auf Basis thermoplastischer Kunststoffe und hieraus durch Extrusion mit anschließender Verstreckung hergestellte Monofile.

Wegen der vielseitigen Eigenschaften der linearen Polyarylen-oxide und -sulfide, insbesondere ihrer ausgezeichneten Hitzebeständigkeit, guten mechanischen Eigenschaften, hervorragenden Hydrolyse- und chemischen Beständigkeit, flammenhemmenden Eigenschaft, guten elektrischen Eigenschaften und geringen Wasseraufnahme ist auch ihr Einsatz in Gestalt von Monofilen gefordert.

Die Erfindung befaßt sich insbesondere mit der Herstellung von hochtemperaturfesten Monofilen auf Basis geeigneter thermoplastischer Kunststoffe, wie beispielsweise Polyphenylensulfid, das einen Kristallit-Schmelzpunkt von etwa 285 °C aufweist, siehe auch Zeitschrift Kunststoffe, 77 (1987), S. 1023-1027. Wegen ihrer hohen Kristallinität neigen jedoch Fasern und Monofile von Polyarylensulfiden und -oxiden zur Brüchigkeit. Man hat daher bereits versucht, die Geschmeidigkeit und Verarbeitbarkeit von Polyphenylensulfid zum Herstellen von Monofilen durch Zugabe von Polyfluorcarbonen, insbesondere Polytetrafluorethylen zu verbessern, wie beispielsweise aus der EP-OS 0221 691 oder US-PS 4493 917 bekannt geworden. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Verarbeitung der binären Mischungen von Polyarylensulfiden oder -oxiden mit Polyfluorcarbonen auch bei Einhalten vorgegebener Extrusionsbedingungen zu Monofilen noch verbesserungsbedürftig sind, da die Dimensionsstabilität infolge hoher Toleranzen und auch ein hoher und ungleichmäßiger Schrumpf und nicht glatte Oberflächen sowie Aufspleißen der Monofile bei dickeren Durchmessern als nachteilig empfunden werden.

Aus der US-PS 4528 335 ist eine Formmasse aus Polyarylensulfiden mit Zusatz von amorphen Polyamiden, worunter im wesentlichen nichtkristalline Polyamide mit einer Kristallinität unter 20 %, bevorzugt unter 5 %, verstanden werden, bekannt, die sich auf Grund des breiten Schmelzbereiches insbesondere für die Herstellung von Artikeln durch Spritzguß eignet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Formmasse zu schaffen, mit der Monofile auf Basis von linearen Polyarylenoxiden bzw. -sulfiden mit guten Extrusionseigenschaften und verringerter Sprödigkeit hergestellt werden können. Im Gegensatz zu für das Spritzgießen oder normale Extrudieren geeigneten Formmassen müssen solche für

das Extrudieren von Monofilen auch noch verstreckbar sein.

Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe mit einem Verfahren und einer ternären Formmasse wobei als Komponente A teilkristalline Polyarylensulfide oder -oxide, als Komponente B kristalline bzw. teilkristalline Polyamide und als Komponente C apolare Polyfluorolefine verwendet werden, die Mischungen in Extrudern bei Temperaturen oberhalb 270 °C aufgeschmolzen und homogenisiert werden und die extrudierten Monofile im Verhältnis 1 zu 3 bis 1 zu 8 bei Raumtemperatur bzw. Temperaturen bis 110 °C verstreckt werden. Mit der ausgewählten ternären Formmasse gelingt es, einerseits die guten Eigenschaften der Polyarylensulfide bzw. -oxide zu erhalten und gleichzeitig die Verarbeitbarkeit zu verbessern und die Sprödigkeit bzw. Kälteempfindlichkeit herabzusetzen. Mit der erfindungsgemäßen ternären Formmasse gelingt eine Optimierung der herzustellenden Produkte, insbesondere der durch Extrusion herzustellenden Monofile, die nachfolgend verstreckt werden, die überraschenderweise nicht zu Lasten einzelner Eigenschaften geht. Während bei Einsatz von binären Formmassen stets die Verbesserung einer Eigenschaft direkt verbunden ist mit einer deutlichen Verschlechterung anderer Eigenschaften, gelingt es durch die Erfindung in überraschender Weise bei Ausgleich negativer Eigenschaften die vorhandenen positiven Eigenschaften zu erhalten.

Erfindungsgemäß werden Monofile mit ausgezeichneter Temperaturfestigkeit und Gebrauchstüchtigkeit erhalten aus einer ternären Formmasse auf Basis thermoplastischer Kunststoffe, hergestellt durch Extrusion mit anschließender Verstreckung mit 65 bis 84 Gew.-% teilkristalliner Polyarylensulfide bzw. -oxide als Komponente A, 1 bis 10 Gew.-% ausgewählter kristalliner bzw. teilkristalliner Polyamide als Komponente B und 15 bis 25 Gew.-% apolarer Polyfluorolefine als Komponente C.

Als Komponente A werden erfindungsgemäß Polyphenylensulfid (PPS), Polyphenylenoxid (PPO) oder Polyetheretherketone (PEEK) eingesetzt, von denen PPS bevorzugt ist. Als Komponente B werden insbesondere die kristallinen Polyamid 6, Polyamid 66 und Polyamid 610, aber auch halbaromatische teilkristalline Polyamide, wie das Poly-m-Xylylenadipamid, eingesetzt. Von den Polyamiden ist das Polyamid 66 das bevorzugt, es ergibt eine Verbesserung der Oberfläche und günstigeres Dehnungs- und Festigkeitsverhalten der Monofile.

Von den apolaren Fluorolefinen werden insbesondere Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-Perfluorpropylen-Copolymere

(FEP) mit 15 bis 25 % Mol-% Hexafluorpropylen, Copolymere von Fluorethylen mit ca. 5 % Perfluoralkylvinylether (PFA), Ethylen-Chlortrifluorethylen-Copolymere (ECTFE) und/oder Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymere (ETFE) eingesetzt, von denen ETFE bevorzugt ist. Die eingesetzten apolaren Polyfluorolefine zeichnen sich durch extrem niedrige dielektrische Verlustfaktoren aus. Gleichzeitig verbessern sie das Extrusions- und Streckverhalten der Formmasse und die chemischen Eigenschaftswerte sowie Elastizität der Monofile u. a.

Monofile mit einem ausgewogenen Eigenschaftsbild erhält man erfindungsgemäß durch Einsatz PPS, PA 66 und ETFE, wobei eine Zusammensetzung gemäß den Merkmalen des Anspruchs 10 bevorzugt ist.

Überraschend hat sich herausgestellt, daß zur Erhöhung der Flexibilität der erfindungsgemäß hergestellten Monofile bereits geringe Mengen ausgewählter Polyamide ausreichen, die gleichzeitig die Kältefestigkeit der Formmasse verbessern und der Sprödigkeit der Polyarylsulfide bzw. -oxide entgegenwirken. Insbesondere wird auch die raue Oberfläche von Polyarylsulfiden durch PA geglättet.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Formmassen zum Herstellen von Monofilen mit 65 bis 84, insbesondere mit 72 bis 82 Gew.-% der Komponente A, 1 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% der Komponente B und 15 bis 25, insbesondere 17 bis 23 Gew.-% der Komponente C verwendet. Bei einem Gehalt von 80 bis 74 Gew.-% PPS, 2 bis 4 Gew.-% PA 66 und 22 bis 18 Gew.-% ETFE werden Monofile auf Basis PPS mit einem ausgewogenen Eigenschaftsbild bei Erhalt der wesentlichen Eigenschaften von PPS erhalten.

Um hochtemperaturfeste Monofile durch Extrusion mit nachfolgender Verstreckung zu erhalten, werden bevorzugt (teil-)kristalline Thermoplaste eingesetzt, deren Kristallit-Schmelzpunkt oberhalb 240 °C liegt.

Das Aufschmelzen und Homogenisieren der ternären Formmassen erfolgt bevorzugt bei Temperaturen in Bereichen zwischen 285 und 305 °C, ggf. auch darüber.

Die erhaltenen Monofile zeichnen sich durch hohe mechanische Festigkeit, Flexibilität, hohe thermische Beständigkeit, günstiges Gleitreibverhalten, Maßhaltigkeit, sehr gute chemische Resistenz, hervorragende Hydrolysebeständigkeit, flammenhemmendes Verhalten, gute elektrische Eigenschaften und Isolierverhalten sowie geringe Feuchtaufnahme aus.

Die Monofile können vielfältig verarbeitet werden und finden Anwendung insbesondere als Papiermaschinensiebe und Trockenbänder, Filtergewebe der chemischen Industrie, Stützgewebe von

Nadelfilzen für die Heißgasentstaubung in der Elektrotechnik und Elektronik, Kabelbau u.a. Wegen der auf Basis der ternären Formmasse erzielbaren Flexibilität und glatten abriebfesten Oberfläche lassen sie sich hervorragend textil verarbeiten.

Die Erfindung ist in der Figur 1 in Ansicht eines Monofiles dargestellt und wird an einem Beispiel erläutert.

Eine ternäre Formmasse wurde aus Polyphenylensulfid, ETFE und PA 66 im Verhältnis 77 : 20 : 3 gemischt, plastifiziert und in einem Einschnckenextruder bei einer Temperatur von 295 °C aufgeschmolzen und zu einem unverstreckten Monofil mit einem Durchmesser von 0,50 mm ± 0,01 mm extrudiert. Nach Abkühlung unter 95 °C wird das Monofil um das etwa Dreifache gereckt, wodurch ein verstrecktes Monofil mit einem Durchmesser von 0,31 mm ± 0,01 mm entsteht. Das gereckte Monofil weist die folgenden Eigenschaften auf:

Reißlast: 24 bis 29 N
Bruchdehnung: 35 bis 40 %
Schrumpf in kochendem Wasser nach 5 Min.: 2,3 bis 3,7 %
Schrumpf bei 150 °C nach 5 Min.: 10 %.

Das hergestellte Monofil zeichnet sich durch enge Monofildurchmessertoleranzen, glatte Oberfläche und Flexibilität des Monofils aus.

Zum Vergleich wurde bei gleichen Bedingungen ein Monofil gemäß EP-OS 0221 691 aus polyphenylensulfid und ETFE im Mengenverhältnis 80 : 20 hergestellt und gereckt. Das Vergleichsmonofil weist die folgenden gemessenen Eigenschaften auf:

Reißlast: 33 bis 38 N
Bruchdehnung: 25 bis 60 %
Schrumpf in kochendem Wasser nach 5 Min.: 0,5 bis 4,7 %
Schrumpf bei 150 °C nach 5 Min.: 6,3 bis 13,3 %.
Das Vergleichsmonofil hatte eine rauhere Oberfläche und geringere Flexibilität als das erfindungsgemäße Monofil. Darüber hinaus wies das verstreckte Vergleichs-Monofil Durchmesserabweichungen zwischen 0,02 bis 0,06 mm auf.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von verstreckbaren Monofilen durch Extrusion einer ternären Formmasse auf Basis thermoplastischer Kunststoffe, wobei als Komponente A teilkristalline Polyarylsulfide oder -oxide, als Komponente B kristalline bzw. teilkristalline Polyamide und als Komponente C apolare Polyfluorolefine verwendet werden, die Mischungen in Extrudern bei Temperaturen oberhalb 270 °C aufgeschmolzen und homogenisiert werden

und die extrudierten Monofile im Verhältnis von 1 zu 3 bis 1 zu 8 bei Raumtemperatur bzw. Temperaturen bis 110 °C verstreckt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Formmasse **gekennzeichnet** ist durch 65 bis 84 Gew.-% teilkristalliner Polyarylsulfide oder -oxide
1 - 10 Gew.-% kristalline bzw. teilkristalline Polyamide und
15 25 Gew.-% apolare Polyfluorolefine.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Formmasse **dadurch gekennzeichnet** ist, daß als Komponente A Polyphenylsulfid, Polyphenylenoxid oder Polyetheretherketone verwendet ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Formmasse **dadurch gekennzeichnet** ist, daß als Komponente B Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 610 oder halbaromatische teilkristalline Polyamide verwendet ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Formmasse **dadurch gekennzeichnet** ist, daß als Komponente C Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymeres, Polytetrafluorethylen, Tetrafluorethylen-Perfluorpropylen-Copolymeres, Copolymeres von Fluorethylen mit ca. 5 % Perfluoralkylvinylether und/oder Ethylen-Chlortrifluorethylen-Copolymeres verwendet ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Formmasse **gekennzeichnet** ist durch 72 bis 82 Gew.-% teilkristallines Polyarylsulfid oder -oxid und
17 bis 23 Gew.-% apolare Polyfluorolefine und
1 bis 5 Gew.-% kristalline bzw. teilkristalline Polyamide.

7. Monofil bestehend aus einer ternären Formmasse auf Basis thermoplastischer Kunststoffe mit 65 bis 84 Gew.-% teilkristalline Polyarylsulfide oder -oxide als Komponente A,
1 bis 10 Gew.-% kristallines bzw. teilkristallines Polyamid als Komponente B,
15 bis 25 Gew.-% apolare Polyfluorolefine als Komponente C, hergestellt durch Extrusion mit anschließender Verstreckung der ternären Formmasse.

8. Monofil nach Anspruch 7, bestehend aus Polyphenylsulfid, Polyphenyloxid oder Polyetheretherketone als Komponente A, Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 610 oder Poly-m-Xylylenadipamid als Komponente B, Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer, Poly-tetrafluorethylen, Tetrafluorethylen-Perfluorpropylen-Copolymer, Ethylen-chlortrifluorethylen-Copolymer und/oder Copolymeres von Fluorethylen mit ca. 5 % Perfluoralkylvinylether als Komponente C.

9. Monofil nach einem der Ansprüche 7 und 8, bestehend aus

72 bis 82 Gew.-% Komponente A,
1 bis 5 Gew.-% Komponente B und
17 bis 23 Gew.-% Komponente C.

10. Monofil nach einem der Ansprüche 7 bis 9, bestehend aus

74 bis 80 Gew.-% Polyphenylsulfid
2 bis 4 Gew.-% Polyamid 66
18 bis 22 Gew.-% Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer.

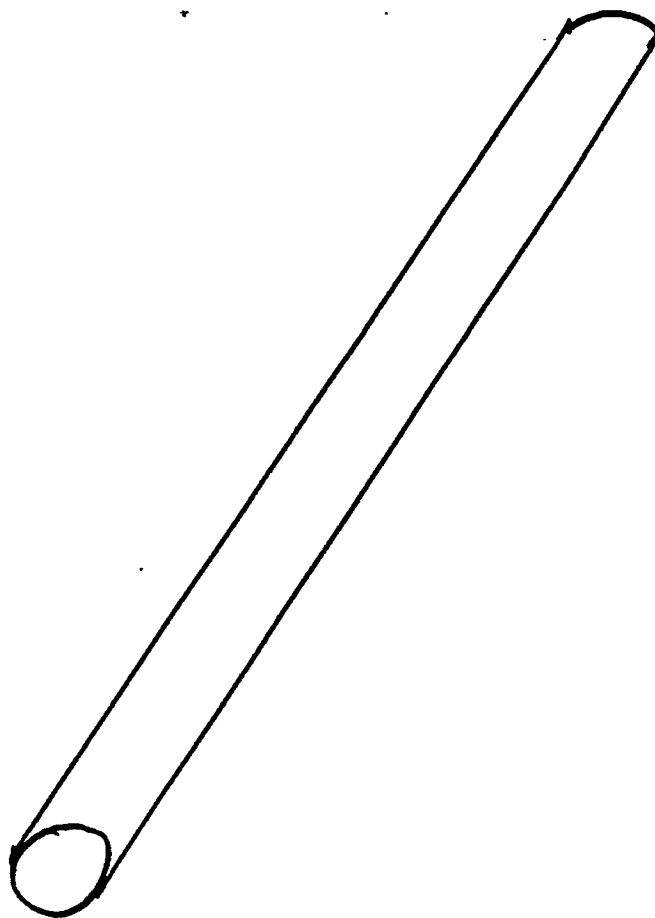


Fig 1