

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **90100968.8**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **D01F 6/86, D01F 6/70**

22 Anmeldetag: **18.01.90**

30 Priorität: **25.01.89 DE 3902039**

71 Anmelder: **Bloch, Klaus**  
**Schwalbenweg 17**  
**D-5205 St. Augustin 1(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.08.90 Patentblatt 90/31**

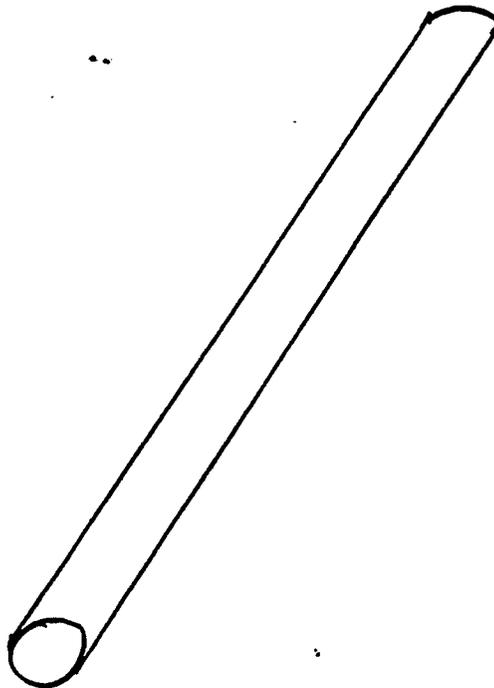
72 Erfinder: **Bloch, Klaus**  
**Schwalbenweg 17**  
**D-5205 St. Augustin 1(DE)**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE DK FR GB IT LI LU NL**

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

54 **Monofil mit gummielastischem Verhalten.**

57 Die Erfindung befaßt sich mit einem Monofil mit gummielastischem Verhalten, geformt durch Extrusion mit anschließender Verstreckung aus einem thermoplastischem Polyetherester-Elastomer, enthaltend Polyurethan.



*Fig 1*

**EP 0 379 967 A2**

### Monofil mit gummielastischem Verhalten

Die Erfindung bezieht sich auf Monofile mit gummielastischem Verhalten, geformt durch Extrusion mit anschließender Verstreckung aus einem thermoplastischen Polyetherester-Elastomer. Hierbei handelt es sich um biegsame etwas dehnfähige Monofile.

Aus den US-PS 42 46 904 und 43 14 561 sind als chirurgisches Nahtmaterial verwendbare Monofile aus Blockpolyetherestern auf Basis u.a. kurzkettiger aliphatischer oder cycloaliphatischer Diole bekannt, die bei hoher Festigkeit flexibel und biegsam sind, um verknotet zu werden, die jedoch formtreu und nicht gummielastisch sein dürfen.

Aus der PCT/Wo 8301253 ist ein Polyester-Monofil mit niedrigem CO<sub>2</sub>H-Gehalt, enthaltend 5 bis 15 % Thermoplaste wie Polyurethan und Polyetheresterblockpolymere, bekannt geworden, das eine gute chemische Resistenz aufweist. Darüber hinaus werden Monofile oder dergleichen mit gummielastischem Verhalten, also Gummifäden, -Monofile, -Garne werden aus natürlichem oder synthetischem Kautschuk, wie Butylkautschuk, hergestellt. Die Anwendung der bekannten Gummifäden findet dort ihre Grenzen, wo hohe Dauertemperaturbeständigkeit über 100 °C gefordert ist. Auch die Witterungsbeständigkeit mancher Kautschukarten läßt zu wünschen übrig, soweit ungesättigte Doppelbindungen im Kautschukmaterial vorhanden sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein synthetisches Monofil auf Basis von thermoplastischem Polyetherester-Elastomer mit einem gummielastischen Verhalten zu schaffen, das auch verbesserte mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Dauertemperaturbeständigkeit, aufweisen soll.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe bei einem gattungsgemäßen Monofil durch Einsatz eines thermoplastischen Polyetherester-Elastomers erreicht, das als Elastomerkomponente 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 bis 42 Gew.-% Polyurethan, enthält. Überraschend hat sich herausgestellt, daß derartige Polyetherester-Elastomere mit einer Polyurethankomponente sich zu monofilen Fäden durch Extrusion verarbeiten lassen, die gute Zeitstandfestigkeitseigenschaften mit ermüdungs- und hysterese freier Gummielastizität aufweisen. Insbesondere Polyetherester-Elastomere mit einer Shorehärte D von 46 bis 63 sind für die Extrusion gummielastischer Monofile geeignet. Gute Dauertemperaturbeständigkeiten der Monofile werden mit Polyetherester-Elastomeren mit Shorehärten von 54 bis 60 erzielt. Die erfindungsgemäßen Monofile weisen gute gummielastische Eigenschaften mit ermüdungsfreier Gummielastizität, hoher Schlagzähigkeit bei niedrigen Temperaturen, hohe Reiß- und Abriebfestigkeit und hohen Widerstand gegen mechanische Belastungen auf.

Die erfindungsgemäßen Monofile werden bevorzugt aus einem Polyetherester-Elastomer aus einem Blockpolymer von Weichsegmenten aus Polyalkylenether-Diolen und einer Polyurethankomponente aus einem Gemisch von Diisocyanaten und langkettigen Polyester- oder Polyetherdiolen gefertigt. Polyurethane werden durch Umsetzung (Polyaddition) von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. 1,4 - Butandiolpolyether und Polyester mit endständigen OH-Gruppen, mit mehrwertigen Isocyanaten hergestellt. Hierbei erhöhen kurzkettige Diole -Hartsegmente - die Härte, während langkettige Polyole -Weichsegmente - die Elastizität der Polyurethane erhöhen. Letzere sind als Elastomer-Komponente in den ausgewählten Polyetherester-Elastomeren für die erfindungsgemäßen Monofile enthalten.

Die erfindungsgemäß aus dem Polyetherester-Elastomer durch Extrusion hergestellten Monofile weisen eine hohe reversible Dehnung auf. Da das Basismaterial, thermoplastischer Polyester, eine hohe thermische Beständigkeit aufweist, läßt sich für das erfindungsgemäß extrudierte Monofil eine hohe Dauertemperaturbeständigkeit über 120 °C, bevorzugt über 130 °C, erreichen. Die extrudierten Monofile sind bevorzugt verstreckt, und zwar im Verhältnis von etwa 1:2 bis etwa 1:8. Der Verstreckungsgrad richtet sich nach der Anwendung. Hoch gummielastische Monofile, d.h. mit hoher reversibler Dehnung erhält man bei geringeren Verstreckungsgraden von etwa 1:2 bis 1:6, Gummifäden mit geringerer reversibler Dehnung bei Verstreckungsgraden von etwa 1:4 bis zu 1:8. Die erfindungsgemäßen Monofile zeichnen sich gegenüber bekannten Gummifäden durch eine glattere und härtere Oberfläche aus, wodurch sich ihre Gebrauchstüchtigkeit erhöht. Außerdem leieren sie nicht so schnell aus.

Polyetherester-Elastomere sind an sich bekannte Kunststoffe, die für das Spritzgießen und Rotationsgießen von Formteilen eingesetzt werden und die durch Extrusion zu Folien, Platten, Rohren und Schläuchen verarbeitet werden. Bisher war es nicht gelungen, verstreckte Monofile mit Durchmesser von 0,08 mm bis zu 10 mm durch Extrusion hieraus herzustellen. Erfindungsgemäß wird zum Herstellen eines Monofils vorgeschlagen, daß das Polyetherester-Elastomer, ggf. unter Zusatz von Additiven aus der Gruppe Stabilisatoren wie für erhöhte Wärmebeständigkeit, UV-Beständigkeit, Hydrolysebeständigkeit, Farbstoffen, bei einer Temperatur von etwa 210 bis etwa 270 °C in einem Einschneckenextruder aufzuschmelzen und zu einem Monofil zu extrudieren, und das Monofil danach bei einer Temperatur von etwa 90 bis 180 °C in

einem flüssigen Medium, vorzugsweise in Wasser im Verhältnis von etwa 1:2 bis zu 1:8 zu verstrecken.

Polyetherester-Elastomere mit folgendem ausgewählten Eigenschaftsbild lassen sich erfindungsgemäß besonders gut zu Monofilen mit hervorragenden gummielastischen und mechanischen Eigenschaften, insbesondere Zeitstandfestigkeitseigenschaften, verarbeiten:

5

Eigenschaft Polyetherester-Elastomer		Einheit	Prüfmethode
Relative Dichte 23/4	1,20 - 1,23		DIN 53479
Schmelzpunkt	190 - 213	° C	ASTM D 2117
Wasseraufnahme 24 Std. in Luft von			
23 ° C und 50% rel.F.	0,24 - 0,12	%	ASTM D 570
24 Std. in Wasser von 23 ° C	0,55 - 0,33	%	ASTM D 570
Shore-Härte D	48 - 63		DIN 53505
Zugfestigkeit	24 - 32	MN/m <sup>2</sup>	DIN 53504
Bruchdehnung	650 - 430	%	DIN 53504
Zug-E-Modul			
Spannung bei 1% Dehnung	1,0 - 3,1	MN/m <sup>2</sup>	DIN 53455
Spannung bei 5% Dehnung	6,1 - 12	MN/m <sup>2</sup>	DIN 53455
Spannung bei 10% Dehnung	10 - 17	MN/m <sup>2</sup>	DIN 53455
Spannung bei 100% Dehnung	12 - 19	MN/m <sup>2</sup>	DIN 53455
Biege-E-Modul	140 - 330	MN/m <sup>2</sup>	ISO 178
Kerbschlagzähigkeit nach Izod			
bei 23 ° C	kein Bruch	J/m	ISO R 180
bei -40 ° C	kein Bruch	J/m	ISO R 180
Erweichungstemperatur nach ISO, Methode B:	100 - 147	° C	ISO 75
Wasser			

35

Zur Ausübung der Erfindung geeignete Polyetherester-Elastomere sind beispielsweise die unter der Handelsbezeichnung Arnitel EM 480-630 von der Firma Akzo Plastics erhältlichen Materialien.

40

Um gleichmäßig verstreckte Monofile mit hoher Verstreckung und möglichst geringer Schrumpfung zu erhalten, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß das extrudierte Monofil in zwei Stufen verstreckt wird, wobei in der ersten Stufe bei Temperaturen von etwa 90 bis 130 ° C im Verhältnis bis maximal zu 1:6 verstreckt wird, danach bei einer Temperatur von etwa 130 bis 180 ° C im Verhältnis von 1:1,5 bis maximal zu 1:6 nachverstreckt wird. Um weitere Spannungen, insbesondere Schrumpfspannungen, abzubauen, wird

45

vorgesehen, daß das verstreckte Monofil bei Temperaturen von 160 bis 240 ° C während einer Zeitspanne von mindestens 5 Sek. getempert wird. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden unverstreckte Monofile mit Durchmessern von 0,08 mm bis 20 mm extrudiert, die dann entsprechend der Verstreckung zu verstreckten Monofilen mit Enddurchmessern von 0,04 bis 10 mm geformt werden und gute Gummielastizität bei hoher Dauertemperaturbeständigkeit aufweisen..

50

Soweit eine Verbesserung spezieller Eigenschaften, wie erhöhte UV-Beständigkeit, Farbe, erhöhte Hydrolysebeständigkeit, Wärmealterungsbeständigkeit oder dergleichen gewünscht wird, kann dies durch Zugabe von geeigneten Additiven und Stabilisatoren, wie sie bei der Verarbeitung thermoplastischer Polyester bekannt sind, auch für die erfindungsgemäßen Monofile erreicht werden.

55

Die erfindungsgemäß herstellbaren Monofile sind kochfest und weisen eine hohe chemische und thermische Beständigkeit auf, außerdem hohe Dauerbiegeermüdungsfestigkeit, hohe Schlagzähigkeit auch bei niedrigen Temperaturen, sowie hohe Reiß- und Abriebfestigkeit.

Die erfindungsgemäßen Monofile lassen sich hervorragend textil verarbeiten, insbesondere eignen sie

sich zur Herstellung von Industrietextilien durch Weben, Wirken oder Flechten zu Filtergeweben, elastischen Beschichtungsgeweben, Membranen, elastischen Bändern.

Wegen ihrer ausgezeichneten Hitzebeständigkeit, guten mechanischen Eigenschaften, hervorragenden Hydrolyse- und chemischen Beständigkeit, guten elektrischen Eigenschaften und geringen Wasseraufnahme, der glatten Oberfläche der Monofile können die hieraus gefertigten Textilien hohen Beanspruchungen, ausgesetzt werden, wie sie beispielsweise bei Förder- und Trockenbändern, Filtergeweben für die chemische Industrie, Stützgeweben von Nadelfilzen erforderlich sind.

Die Erfindung ist in der Figur 1 in Ansicht eines Monofilis dargestellt und wird nachfolgend beispielhaft erläutert.

#### Beispiel 1:

Ein Polyetherester-Elastomer mit einer Shorehärte D 58, mittelviskos (Arnitel EM 580), wurde in einem Einschneckenextruder plastifiziert und aufgeschmolzen, wobei die maximale Massetemperatur 270 °C betrug und zu einem unverstreckten Monofil mit einem Durchmesser von 0,5 mm extrudiert. Nach Abkühlung unter 60 °C wird das frischextrudierte Monofil um das etwa Dreifache gereckt in Luft oder Wasser, wodurch ein verstrecktes Monofil mit einem Durchmesser von etwa 0,35 mm entsteht. Anschließend wird das so vorgereckte Monofil ein zweites Mal um das Dreifache gereckt: in Luft oder Wasser.

Das nun erhaltene gereckte Monofil weist einen Durchmesser von 0,25 mm auf. Es hat die folgenden Eigenschaften:

Reißlast: 15 N

Bruchdehnung: 60 %

Schrumpf in kochendem Wasser nach 5 Minuten: 3,5 %

Schrumpf bei 160 °C nach 30 Minuten: 10 %

Das Schrumpfverhalten kann durch Temperung des gereckten Monofilis bei 160-240 °C während 5-20 Sek. verbessert werden.

Das erfindungsgemäß hergestellte extrudierte gereckte Monofil aus Polyetherester-Elastomer zeichnet sich durch eine glatte und harte Oberfläche und ausgezeichnetes gummielastisches Verhalten aus bei guten mechanischen Eigenschaften. Es eignet sich damit hervorragend zum Herstellen von Industrietextilien mit gummielastischem Verhalten sowie normalen textilen Gebilden usw.

#### Ansprüche

1. Monofil mit gummielastischem Verhalten, geformt durch Extrusion mit anschließender Verstreckung auf Basis von thermoplastischem Polyetherester-Elastomer, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyetherester-Elastomer als Elastomer-Komponente 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 bis 42 Gew.-% Polyurethan enthält.

2. Monofil nach Anspruch 1,

**dadurch gekennzeichnet**, daß ein Polyetherester-Elastomer mit einer Shorehärte (D) von 46 bis 63 eingesetzt ist.

3. Monofil nach Anspruch 2,

**dadurch gekennzeichnet**, daß ein Polyetherester-Elastomer mit einer Shorehärte von 54 bis 60 eingesetzt ist.

4. Monofil nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

**dadurch gekennzeichnet**, daß als Polyetherester-Elastomer ein Blockpolymer von Weichsegmenten mit Polyalkylenether-Diolen und einer Polyurethankomponente aus einem Gemisch von Diisocyanaten und langkettigen Polyester-oder Polyether-Diolen eingesetzt ist.

5. Monofil nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

**dadurch gekennzeichnet**, daß es im Verhältnis von etwa 1:2 bis 1:6 verstreckt ist.

6. Monofil nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

**dadurch gekennzeichnet**, daß es im Verhältnis von etwa 1:4 bis 1:8 verstreckt ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines Monofilis gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6,

**dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyetherester-Elastomer gegebenenfalls unter Zusatz von Additiven aus der Gruppe von Stabilisatoren wie für erhöhte Wärmebeständigkeit, UV-Beständigkeit, Hydrolysebeständigkeit, Farbstoffen, bei einer Temperatur von etwa 210 bis etwa 270 °C in einem Extruder aufgeschmolzen und zu einem Monofil extrudiert wird und das Monofil danach bei einer Temperatur von etwa 90

bis 180 ° C in einer inerten Flüssigkeit, vorzugsweise Wasser, verstreckt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7,

**dadurch gekennzeichnet**, daß das extrudierte Monofil in zwei Stufen verstreckt wird, wobei in der ersten Stufe bei einer Temperatur von 100 bis 130 ° C im Verhältnis bis zu maximal 1:6 verstreckt wird und in der  
5 zweiten Stufe bei einer Temperatur von 130 bis 180 ° C im Verhältnis von 1:1,5 bis zu maximal 1:6 nachverstreckt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8,

**dadurch gekennzeichnet**, daß das verstreckte Monofil bei einer Temperatur von 160 bis 240 ° C während mindestens 5 Sek. getempert wird.

10 10. Verwendung des Monofils gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Industrie-  
Textilien, wie Filtergeweben, elastischen Beschichtungsgeweben, Membranen, elastischen Bändern, durch  
Weben, Wirken oder Flechten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

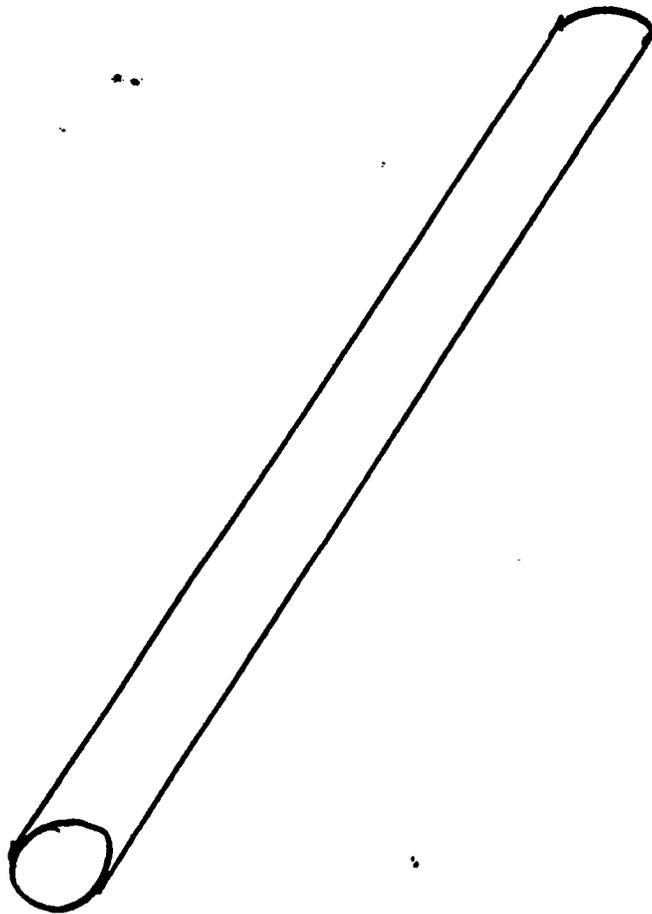


Fig 1