

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 784 107 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
21.07.1999 Patentblatt 1999/29

(51) Int Cl.⁶: **D01F 6/90**, D01F 6/92,
D01F 6/46, D01F 1/10

(21) Anmeldenummer: **96120750.3**

(22) Anmeldetag: **23.12.1996**

(54) **Schmelzgesponnene, scheuerbeständige Monofile**

Melt-spun, abrasion-resistant monofilaments

Monofilaments filés au fondu, résistants à l'abrasion

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

(30) Priorität: **04.01.1996 DE 19600162**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.07.1997 Patentblatt 1997/29

(73) Patentinhaber: **Bayer Faser GmbH**
41539 Dormagen (DE)

(72) Erfinder:
• **Büdenbender, Jürgen**
41539 Dormagen (DE)
• **Gärtner, Eckhard**
41540 Dormagen (DE)

(74) Vertreter: **Drope, Rüdiger, Dr. et al**
Bayer AG
Konzernbereich RP
Patente und Lizenzen
51368 Leverkusen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 070 709 **EP-A- 0 287 297**
EP-A- 0 372 769 **EP-A- 0 463 512**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 095, no. 001, 28.Februar 1995 & JP 06 294010 A (TORAY IND INC; OTHERS: 02), 21.Oktober 1994,
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 018, no. 401 (C-1231), 27.Juli 1994 & JP 06 116812 A (TORAY IND INC), 26.April 1994,

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 784 107 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft schmelzgesponnene Monofile aus Polyamid, Polyester oder Polypropylen als fadenbildende Polymeren mit verbesserter Scheuerfestigkeit und deren Verwendung zur Herstellung von technischen Flächegebilden oder Verwendung als Draht.

[0002] Die Verfahren zur Herstellung von Monofilen aus thermoplastischen Polymeren sind grundsätzlich bekannt und z.B. beschrieben in Handbuch der Kunststofftechnik II, C. Hauser Verlag, München 1986, Seite 295 bis 319.

[0003] Es ist weiterhin bekannt, daß die Kerbschlagzähigkeit von Formkörpern aus thermoplastischen Polymeren durch Zusatz von Polyethylen/Polypropylen-Kautschuk verbessert werden kann. Die Polymermischungen aus thermoplastischen Polymeren und modifizierten Polyethylen/Polypropylen-Kautschuk werden dabei bekannterweise auf Doppelwellenextrudern compoundiert und granuliert und im Spritzguß verarbeitet.

[0004] Zur Herstellung von Monofilen für technische Zwecke, beispielsweise zur Weiterverarbeitung zu Preßfilzen für die Papierindustrie, die insbesondere eine hohe mechanische Festigkeit gegenüber Abrieb haben müssen, sind bislang wenige geeignete Polymermischungen bekannt geworden. Aus der Patentschrift US 5 169 711 ist bekannt, daß die Scheuerfestigkeit von Monofilen aus Polyethylenterephthalat (PET) durch Zusatz von thermoplastischem Polyurethan (TPU) erhöht werden kann.

[0005] Außerdem sind Monofile aus Polymermischungen von Polyamid, Polyphenylenether und einem funktionalisierten Elastomer für die Herstellung von Preßfilzen bekannt (siehe z.B. int. Patentanmeldung WO 9311325).

[0006] Die Abriebbeständigkeit der Monofile und damit der technischen Gewebe, die aus diesen hergestellt werden können, wird durch die oben beschriebenen bekannten Rohstoffmodifikationen nur unzureichend verbessert, außerdem wird dabei die Festigkeit der Monofile jeweils reduziert.

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Abriebbeständigkeit und die Wechselbiegebeständigkeit schmelzgesponnener Monofile und deren Verarbeitbarkeit zu technischen Geweben oder Draht zu verbessern und damit z.B. die Standzeit technischer Gewebe signifikant zu verlängern.

[0008] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch schmelzgesponnene Monofile für die Herstellung von technischem Draht oder technischen textilen Flächegebilden, dadurch gekennzeichnet, daß diese

a) 99 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 80 bis 95 Gew.-% Polyamid, Polyester oder Polypropylen als fadenbildendes Polymer,

b) von 30 bis 1 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-% eines Maleinsäureanhydrid modifizierten Polyethylen/Polypropylen-Kautschuks

und zusätzlich

c) von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe von a) + b) Alterungsstabilisatoren, z.B. sterisch gehinderte Phenole (SGP), Carbodiimide oder aromatische Amine, Kupfersalze, insbesondere solche des einwertigen Kupfers, enthalten.

[0009] Die erfindungsgemäßen Monofile zeichnen sich durch eine permanent verbesserte Scheuerbeständigkeit, verbesserte Beständigkeit gegen Wechselbiegebeanspruchung und verringerte Thermo-Schrumpfkkräfte aus.

[0010] Weiterer Gegenstand ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Monofile zur Herstellung von technischen Textilien, wie Geweben und Filzen für die Industrie, z.B. Klassiergeweben, Siebdruckgeweben, Transportbändern, Formsiebgeweben und Preßfilzen zur Papier- und Zellulosefaserherstellung.

[0011] Die Standzeit der technischen Textilien, insbesondere der Formsiebgewebe und der Preßfilze zur Papier- und Zellulosefaserherstellung wird durch die Verwendung erfindungsgemäßer Monofile gegenüber bekannten Monofilen verlängert.

[0012] Die erfindungsgemäßen Monofile werden nach an sich bekannten Schmelzextrusionsverfahren hergestellt. Die Rohstoffe werden dabei entweder als Granulatmischung bzw. als Granulat/Pulvermischung oder als compoundiertes Granulat eingesetzt. Hierbei ist auf eine homogene Durchmischung der Komponenten in der Schmelze und somit letztlich in den Monofilen zu achten. Dies wird durch handelsübliche dynamische Mischer nach dem Extrudieren erreicht.

[0013] Ziel war es, die Kerbschlagzähigkeit der Polymere und die Querstabilität der aus den Polymeren erhaltenen Monofilen zu erhöhen.

[0014] Überraschenderweise wurde bei Verschleißtests bei den erfindungsgemäßen Monofilen zusätzlich eine Verbesserung der Scheuerfestigkeit mit wachsendem Anteil an Maleinsäureanhydrid modifiziertem Polyethylen/Polypropylen-Kautschuk festgestellt.

[0015] Außerdem wurde unerwartet eine Reduzierung der Thermo-Schrumpfkkräfte schon bei geringem Zusatz von

Maleinsäureanhydrid modifiziertem Polyethylen/Polypropylen-Kautschuk erreicht, was sich positiv auf die Formstabilität der aus den Monofilen hergestellten Geweben bei der Thermofixierung des Gewebes auswirkt.

[0016] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Monofile zur Herstellung von technischen textilen Flächengebilden oder von technischen Drähten, insbesondere Rasenmäherdraht. Die erfindungsgemäßen Monofile finden vorzugsweise Verwendung in sogenannten technischen Textilien wie Geweben und Filzen für die Industrie, z.B. Klassiergeweben, Siebdruckgeweben, Formsiebgeweben und Preßfilzen zur Papier- und Zellulosefaserherstellung.

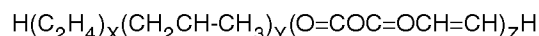
[0017] Bevorzugtes fadenbildendes thermoplastisches Polymer zur Herstellung der Monofile ist Polyamid, insbesondere Polyamid (PA) 6, 6.6, 6.10, 6.12, 11 und 12, Mischungen der Polyamide oder Copolymere aus diesen. Bevorzugte Polyester sind Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT).

[0018] Als zusätzliche Additive können der erfindungsgemäßen Mischung noch bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten a), b) und c), Weichmacher z.B. Caprolactam für Polyamid, Phenole, Arylsulfonamide oder Phthalsäureester, Pigmente z.B. TiO_2 , Ruß, Farbstoffe, innere Gleitmittel z.B. Erdalkalistearate insbesondere von Ca oder Mg, Wachse zur parenzerhöhung beispielsweise solche auf Basis von Fettsäureamiden beigemischt werden.

Beispiele

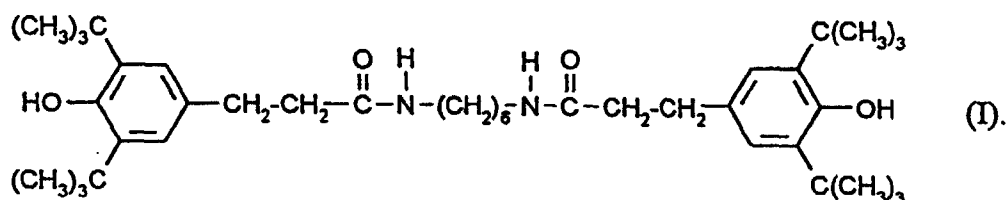
[0019] Beispiele 1 bis 5 zeigen erfindungsgemäße Monofile, Beispiel 6 ein Vergleichsbeispiel. Als fadenbildendes Polymer (Komponente A) wurde ein Polyamid 6 mit einer relativen Lösungsviskosität von $\eta_{\text{rel}} = 4,0$ (gemessen in m-Kresol bei 25°C) verwendet. Als modifizierter Kautschuk (Komponente B) wurde ein mittelviskoser halb-kristalliner Maleinsäureanhydrid modifizierter PE/PP-Kautschuk verwendet.

[0020] Bei den Beispielen wurde als PE/PP-Kautschuk ein Produkt der Fa. EXXON-Chemical GmbH mit dem Handelsnamen Exxelor VA 1803 eingesetzt. Die chemische Formel ist angegeben mit



mit den Indices $X = 0,5 - 0,6$, $Y = 0,5 - 0,4$, $Z = 0,002$. Das Molekulargewicht ist angegeben mit 20.000 bis 60.000.

[0021] Komponente C) ist ein handelsüblicher Alterungsstabilisator Irganox 1098 von Ciba Geigy, ein sterisch gehindertes Phenol der Formel (I)



N,N'-Hexamethylen-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-hydrozimsäureamid)

[0022] Es wurden die Konzentrationen der Komponente A) zwischen 98,25 Gew.-% und 84,5 Gew.-% der Komponente B) zwischen 1,25 Gew.-% und 15 Gew.-% variiert. Die Konzentration der Komponente C) wurde konstant bei 0,5 Gew.-% belassen.

[0023] Die Komponenten A), B) und C) wurden als Granulat bzw. Granulatpulvermischung entsprechend dem gewünschten Konzentrationsverhältnis auf einem Einschnuckenextruder unter Vakuum entgast, dann bei 270°C aufgeschmolzen und anschließend in einem dynamischen Mischer miteinander vermischt, so daß die Komponenten A), B) und C) feindispers homogen miteinander vermischt waren.

[0024] Anschließend wurde in an sich bekannter Weise die Monofile auf einer Monofil-Spinn-Streck-Anlage produziert. Dabei wurde aus einer Vorrichtung zum Schmelzspinnen von Monofilen die fadenbildende Polymerschmelze zum Abkühlen in ein Wasserbad bei 20 bis 30°C abgespinnen, anschließend in Heißwasser bei 80°C und in Heißluft bei 150°C um das 3,5-fache verstreckt und zuletzt in Heißluft bei 210°C fixiert.

[0025] Das Beispiel 6 zeigt ein Polyamid-Monofil ohne Maleinsäureanhydrid modifizierten PE/PP-Kautschuk nur aus stabilisiertem Polyamid 6 ($\eta_{\text{rel}} = 4,0$) zum Vergleich zu den erfindungsgemäßen Monofilen nach Beispielen 1 bis 5. Die Herstellung erfolgt analog zum oben dargestellten Spinnvorgang.

[0026] Die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 6 sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Abriebmeßverfahren

[0027] Die Abriebuntersuchungen wurden in den Beispielen an den aus den Monofilen hergestellten Prüfstäben mittels des Abrasionstester AT 2000 der Firma Einlehner in Calciumcarbonat/Wasser-Suspension durchgeführt.

[0028] Als Verschleißkörper wurde ein Keramikleisten-Drehkörper bestehend aus 16 kreisförmig angeordneten Rundstäben aus Al-Oxid-Keramik mit flächig angeschliffener siebberührender Außenseite eingesetzt. Die Anordnung entspricht annähernd den offenen und geschlossenen Flächen eines Flachsauers in einer Papiermaschine. Der Materialverlust des jeweiligen Prüfsiebes wird aus der Differenz zwischen abgeriebener und nicht-abgeriebener Siebfläche als Gewichts- und Dickenverlust ermittelt.

Tabelle 1: Beispiele 1 bis 6

Bsp.Nr.	Komponente A	Komponente B	Komponente C	Durchmesser	Feinheit	Feinheitfestigkeit	Höchstzugkraftdehnung	Heißluftschumpf bei 150°C	Kochschr.	Masseverlust durch Abrieb	Gewichtsverlust der Siebprobe durch Abrieb
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	mm	dlex	cN/tex	%	%	%	in µm	in mg
1	98,25	1,25	0,5	0,218	431	34,26	54,77	5,60	9,6	66	1,9
2	97	2,5	0,5	0,218	430	34,50	58,04	5,50	8,8	62	1,9
3	94,5	5	0,5	0,212	405	32,44	55,45	5,20	8,6	57	1,6
4	89,5	10	0,5	0,216	413	29,19	53,00	5,00	8,6	53	1,3
5	84,5	15	0,5	0,213	397	25,82	56,56	4,70	8,5	47	1
6	99,5	0	0,5	0,215	420	37,02	62,26	5,80	9,2	70	2

[0029] Tabelle 2 zeigt weitere Beispiele 7 bis 10, in denen anstelle Polyamid ein hydrolysestabilisiertes hochmolekulares Polyethylterephthalat (PET) mit einem Maleinsäureanhydrid modifizierten Polyethylen/Propylen-Kautschuk (Exxelor VA 1803) sowie einem Hydrolysestabilisator (Stabaxol P100) verwendet wurde.

Tabelle 2: Beispiele 7 bis 10

Bsp.Nr.	Komponente A	Komponente B	Komponente C	Durchmesser	Feinheitfestigkeit	Höchstzugkraftdehnung	Masseverlust durch Abrieb	Gewichtsverlust der Siebprobe durch Abrieb
	Polyethylterephthalat	Maleinsäureanhydrid modifizierter PE/PP-Kautschuk	Stabilisator	mm	cN/tex	%	in µm	in Gew.-%
7	95,5	2,5	2	0,218	35,3	33,5	80	2,5
8	93	5	2	0,218	32,4	33,1	76	2,3
9	88	10	2	0,212	34,1	35,2	74	1,9
10	98	0	2	0,216	32,40	37,9	90	2,9

[0030] In Tabelle 3 sind die Eigenschaften von technischem Draht (Rasenmäherdraht) hergestellt aus unstabilisiertem Copolyamid (Anteil Polyamid 6 : Polyamid 6.6 = 82:18 Gew.-%) mit einem Maleinsäureanhydrid modifiziertem Polyethylen/Polypolypropylen-Kautschuk wiedergegeben. In praxisnahen Tests wurde z.B. der Längenverlust nach dem Betonkantenschlagtest bestimmt. Der Längenverlust fällt mit steigendem Anteil Maleinsäureanhydrid modifiziertem Kautschuk.

Tabelle 3: Beispiele 11 bis 14

Komponente A	Komponente B	Komponente C	Durchmesser	Feinheit zugkraft	Feinheit festigkeit	Höchstzugkraftdehnung	normierte Biegesteifigkeit	Längenverlust nach Betonkanten-schlagtest	Mähen am Naturstein
Gew.-%	Maleinsure-anhydrid modifizierter PE/PP-Kautschuk Gew.-%	Stabilisator Gew.-%	mm	daN	cN/tex	%	Nmm/ ²	cm	in cm
85	15	0	2,400					7,0	9
80	20	0	2,400					4,0	7
75	25	0	2,392	61,9	12,70	51,60	19,33	2,0	5
100	0	0	1,987	147,0	41,8	25,3	68,3	Draht bricht voll ab	12,0

Patentansprüche

1. Schmelzgesponnene Monofile aus Polyamid, Polyester oder Polypropylen als fadenbildende Polymere für die Herstellung von technischem Draht, insbesondere Rasenmäherdraht oder technischen textilen Flächengebilden, dadurch gekennzeichnet, daß die Monofile

a) 99 bis 70 Gew.-% des fadenbildenden thermoplastischen Polymer,

b) von 30 bis 1 Gew.-% eines Maleinsäureanhydrid modifizierten Polyethylen/Polypropylen-Kautschuks

und zusätzlich

c) von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe von a) + b) Alterungsstabilisatoren enthalten.

2. Monofil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das fadenbildende thermoplastische Polymer ein Polyamid, insbesondere Polyamid 6, PA 6.6, PA 6.10, PA 6.12, PA 11 oder PA 12 ist oder ein Copolyamid aus den genannten bevorzugten Polyamiden.

3. Monofil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das fadenbildende thermoplastische Polymer ein Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT) ist.

4. Verwendung der Monofile nach den Ansprüchen 1 bis 3 zur Herstellung von technischen textilen Flächengebilden.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die textilen Flächengebilde Klassiergewebe, Siebdruckgewebe, portbänder und Formsiebe oder Preßfilze für die Zellulosefaseraufbereitung oder Papierherstellung sind.

6. Formsiebe oder Preßfilze, erhältlich aus Monofilen nach Ansprüchen 1 bis 3, für die Zellulosefaseraufbereitung und Papierherstellung.

7. Verwendung der Monofile nach den Ansprüchen 1 bis 3 als Rasenmäherdraht.

8. Monofile nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Kautschuks B) von 5 bis 20 Gew.-% und der Anteil des Polymeren A) von 80 bis 95 Gew.-% beträgt.

Claims

1. Melt-spun monofilaments of polyamide, polyester or polypropylene as the fibre-forming polymers for the production of industrial line, in particular lawn mower line, or industrial textile fabrics, characterised in that the monofilaments contain

a) 99 to 70 wt. % of the fibre-forming thermoplastic polymer,

b) from 30 to 1 wt. % of a maleic anhydride modified polyethylene/polypropylene rubber

and additionally

c) from 0.01 to 3 wt. %, relative to the sum of a) + b) of ageing stabilisers.

2. Monofilament according to claim 1, characterised in that the fibre-forming thermoplastic polymer is a polyamide, in particular polyamide 6, PA 6.6, PA 6.10, PA 6.12, PA 11 or PA 12 or a copolyamide prepared from the stated preferred polyamides.

3. Monofilament according to claim 1, characterised in that the fibre-forming thermoplastic polymer is a polyethylene terephthalate (PET) or polybutylene terephthalate (PBT).

4. Use of the monofilaments according to claims 1 to 3 for the production of industrial textile fabrics.

5. Use according to claim 4, characterised in that the textile fabrics are woven classifying cloths, screen printing gauzes, conveyor belts and forming screens or press felts for cellulose fibre processing or paper manufacture.
6. Forming screens or press felts obtainable from monofilaments according to claims 1 to 3 for cellulose fibre processing and paper manufacture.
7. Use of the monofilaments according to claims 1 to 3 as lawn mower line.
8. Monofilaments according to claims 1 to 3, characterised in that the proportion of rubber B) is from 5 to 20 wt.% and the proportion of polymer A) is from 80 to 95 wt.%.

Revendications

1. Monofilaments filés au fondu en polyamide, polyester ou polypropylène en tant que polymères formateurs de fil pour la production de fil technique, en particulier de fil pour tondeuse à gazon ou de produits bidimensionnels textiles techniques, caractérisés en ce que les monofilaments contiennent
- a) 99 à 70 % en masse de polymère thermoplastique formateur de fil,
- b) de 30 à 1 % en masse d'un caoutchouc de polyéthylène/polypropylène modifié avec l'anhydride maléique
- et en outre
- c) de 0,01 à 3% en masse, par rapport à la somme de a) + b), de stabilisateurs contre le vieillissement.
2. Monofilament selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère thermoplastique formateur de film est un polyamide, en particulier le polyamide 6, PA 6.6, PA 6.10, PA 6.12, PA 11 ou PA 12 ou un copolyamide des polyamides préférés cités.
3. Monofilament selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère thermoplastique formateur de fil est le polyéthylènetéréphtalate (PET) ou le polybutylènetéréphtalate (PBT).
4. Utilisation des monofilaments selon les revendications 1 à 3 pour la production de produits bidimensionnels textiles techniques.
5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que les produits bidimensionnels textiles sont des tissus de classement, des tissus de sérigraphie, des bandes porteuses et des toiles de mise en forme ou des feutres coucheurs pour le traitement de fibres cellulosiques ou la production du papier.
6. Toiles de mise en forme ou feutres coucheurs pouvant être obtenus à partir de monofilaments selon les revendications 1 à 3, pour le traitement des fibres cellulosiques et la production du papier.
7. Utilisation des monofilaments selon les revendications 1 à 3 comme fil pour tondeuse à gazon.
8. Monofilaments selon les revendications 1 à 3, caractérisés en ce que la proportion de caoutchouc B) est de 5 à 20 % en masse et la proportion de polymère A) est de 80 à 95 % en masse.