

(19)



(11)

EP 4 363 642 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

05.03.2025 Patentblatt 2025/10

(21) Anmeldenummer: **22735413.1**

(22) Anmeldetag: **24.06.2022**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):

D02G 3/40 (2006.01) D02G 3/44 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):

D02G 3/441; D02G 3/404

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP2022/067391

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 2023/274884 (05.01.2023 Gazette 2023/01)

(54) **ELEKTRISCH LEITFÄHIGES GARN**

ELECTRICALLY CONDUCTIVE YARN

FIL ELECTROCONDUCTEUR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **28.06.2021 EP 21182095**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

08.05.2024 Patentblatt 2024/19

(73) Patentinhaber: **Indorama Ventures Fibers**

**Germany GmbH
86399 Bobingen (DE)**

(72) Erfinder:

- **FREUND, Pascal**
15907 Lübben (DE)
- **BIEMELT, Tim**
03185 Tauer (DE)
- **RADEMACHER, Thomas**
03172 Schenkendöbern (DE)

(74) Vertreter: **Dörr, Klaus**

**Dörr IP
Nordring 29
65719 Hofheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

JP-A- 2006 161 190 US-A- 3 586 597

EP 4 363 642 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein elektrisch leitfähiges Garn mit guten physikalischen und mechanischen Eigenschaften, ein Verfahren zu dessen Herstellung, sowie dessen Verwendung.

[0002] Es ist seit langem bekannt elektrisch leitfähige Garne aus thermoplastischen Polymeren herzustellen, bei denen ein elektrisch leitendes Material in das thermoplastische Polymer eingearbeitet wird oder ein Garn aus thermoplastischem Polymer mit einer elektrisch leitfähigen Ummantelung, beispielsweise in Form einer Bi-Komponentenfaser, versehen wird. Beispiele hierfür finden sich unter anderem in EP-A-1559815 und EP-A-3502327, sowie in U.S. Patent 3,586,597 und JP-A-2006/161190.

[0003] Die Kombination von thermoplastischen Polymeren und elektrisch leitfähigen Materialien, z.B. Graphit oder Ruß, ist allerdings nicht trivial, da insbesondere Kohlenstoff oder kohlenstoffbeladenes Polymerharz nicht gut haftet, was zu Abplatzungen oder Ablättern der Ummantelung führt.

[0004] Ein weiteres Problem ist die Masse an elektrisch leitfähigen Materialien, insbesondere Kohlenstoff, die erforderlich ist, um ein ausreichendes Maß an elektrischer Leitfähigkeit zu erzeugen. Historisch gesehen beträgt der Kohlenstoffgehalt, der zur Bereitstellung einer angemessenen elektrischen Leitfähigkeit erforderlich ist, mehr als 25 Gew.-% bezogen auf das thermoplastische Polymer. Ein derartig hoher Kohlenstoffgehalt beeinträchtigt die technischen Eigenschaften von Garnen sehr stark.

[0005] In jüngster Zeit hat die Verfügbarkeit von elektrisch hochleitfähigen Materialien wie Kohlenstoff-Nano-Röhrchen (Carbon Nano Tubes CNT) sowie Graphen und Fullerenen dazu geführt, die notwendige Masse an elektrisch leitfähigen Materialien zu reduzieren und damit die genannten Nachteile zumindest teilweise zu beheben, wie in EP-A-1559815 beschrieben.

[0006] Dennoch weisen die bekannten elektrisch leitfähigen Garne und deren Herstellung starke Defizite auf. Einerseits besteht das Problem genügend elektrisch leitfähiges Additiv in der Fadenmatrix einzubetten, um über die elektrische Perkolationschwelle zu kommen und gleichzeitig die Stabilität des Garnes während der Herstellung im Spinnprozess aufrecht zu erhalten und andererseits den beim Spinnverzug auftretenden Kräften Rechnung zu tragen, da diese bei der notwendigen Nachbehandlung, beispielsweise Verstrecken, zu einem Aufbrechen des perkolierenden Additiv-Netzwerkes führen, wodurch die elektrische Leitfähigkeit verloren geht.

[0007] Eine Realisierung von elektrisch leitfähigen Garnen in einem herkömmlichen Spinnprozess, sowie einem Bi-Komponentenfaser-Spinnprozess, führt zu Garnen die entweder nicht mehr ausreichend elektrisch leitfähig oder mechanisch nicht stabil genug waren, um aufgewickelt werden zu können.

[0008] Somit bestand weiterhin ein Bedarf an elektrisch leitfähigen Garnen, die einerseits eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen und andererseits gute mechanische Eigenschaften aufweisen. Insbesondere sollen diese guten Eigenschaften auch bei der späteren Verwendung erhalten bleiben, beispielsweise bei der Einwirkung von mechanischem Stress und thermischer Belastung.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein elektrisch leitfähiges Garn mit einer Kern-Mantel Struktur umfassend:

- (i) einen Kern aus mindestens einem Multifilament-Garn,
- (ii) einem Mantel umfassend eine Mischung aus

- (iia) thermoplastischem Elastomer und
- (iib) mindestens einem elektrisch leitfähigen Material,

- dadurch gekennzeichnet, dass
- (iii) das als Kern vorliegende Multifilament-Garn

- (iiia) eine feinheitsbezogene Festigkeit von 40 bis 300 cN/tex aufweist,
- (iiib) eine Reißdehnung von maximal 25 % aufweist,
- (iiic) Thermoschrumpf von maximal 6 % aufweist,

- (iiid) einen Titer von 100 bis 1200 dtex aufweist für ein Multifilament-Garn aus organischen Polymeren oder einen Durchmesser im Bereich von 200 bis 600µm aufweist für ein Multifilament-Garn aus nicht-organischen Materialien,

- (iv) der Mantel

- (iva) in Kontakt zum Kern steht und diesen vollständig umschließt,
- (ivb) eine Dicke von min. 10 µm aufweist,
- (ivc) eine elektrische Leitfähigkeit von min. 150 S/m aufweist,

- (ivd) das elektrisch leitfähige Material eine elektrische Leitfähigkeit von min. 3×10^2 S/m aufweist,
- (ive) 1 bis 45 Gew.-% elektrisch leitfähiges Material aufweist,
- (ivf) 99 bis 55 Gew.-% thermoplastisches Elastomer aufweist,
- (ivg) das Mantelmaterial einen Thermoschrumpf von maximal 6 % aufweist.

5

Kern-Komponente

- 10 **[0010]** Das im erfindungsgemäßen Garn vorliegende Multifilament-Garn weist eine feinheitsbezogene Festigkeit von 40 bis 300 cN/tex auf. Besonders bevorzugt sind feinheitsbezogene Festigkeiten von 50 bis 280 cN/tex, insbesondere von 60 bis 260 cN/tex.
- [0011]** Das im erfindungsgemäßen Garn vorliegende Multifilament-Garn weist eine Reißdehnung von maximal 25% auf, bevorzugt von maximal 20%.
- [0012]** Das im erfindungsgemäßen Garn vorliegende Multifilament-Garn weist einen Thermoschrumpf von maximal 6 % auf, bevorzugt von maximal 3%.
- 15 **[0013]** Das erfindungsgemäß vorliegende Multifilament-Garn weist einen Titer im Bereich von 100 bis 1200 dtex, besonders bevorzugt 250 bis 500 dtex, auf. Die Angabe dtex bezieht sich auf Fasern aus organischen Polymeren, insbesondere thermoplastischen Polymeren, besonders bevorzugt aus Polyester.
- [0014]** Das erfindungsgemäß vorliegende Multifilament-Garn weist vorzugsweise 10 bis 500 Einzelfilamente auf.
- 20 **[0015]** Das erfindungsgemäß vorliegende Multifilament-Garn ist elektrisch nicht-leitend. Der Begriff elektrisch nicht-leitend bedeutet, dass das Garn eine elektrische Leitfähigkeit mit $< 10^{-8}$ S/m aufweist.
- [0016]** Das erfindungsgemäß vorliegende Multifilament-Garn ist vorzugsweise ein Multifilament-Garn aus Aramiden, vorzugsweise sogenannte Hoch-Modul-Aramide, Polyestern, vorzugsweise sogenannte hochfeste Polyester- Multifilamente, Polyamiden, vorzugsweise sogenannte hochfeste Polyamid-Multifilamente, Glas, Mineralfasern (Basalt), sowie auf Basis von sogenannten hybriden Multifilamentgarnen die zwei oder mehr der zuvor genannten Materialien aufweisen. Der Begriff hochfest steht dabei für eine feinheitsbezogene Festigkeit von min 50 cN/tex, insbesondere von min 60 cN/tex, besonders bevorzugt von min 70 cN/tex, Das im erfindungsgemäßen Garn vorliegende Multifilament-Garn weist vorzugsweise Young-Modul mindestens 0,3 GPa, besonders bevorzugt mindestens 0,5 GPa, insbesondere mindestens 0,8 GPa, insbesondere bevorzugt mindestens 2 GPa bzw. min. 2,5 GPa, auf.
- 25 **[0017]** Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Multifilament-Garn um ein Multifilament-Garn aus einem thermoplastischen Polymer
- 30 **[0018]** Der Begriff "thermoplastisches Polymer" bezeichnet bei der vorliegenden Erfindung einen Kunststoff, der sich in einem bestimmten Temperaturbereich, bevorzugt im Bereich von 25°C bis 350°C, (thermoplastisch) verformen lässt. Dieser Vorgang ist reversibel, das heißt er kann durch Abkühlung und Wiedererwärmung bis in den schmelzflüssigen Zustand beliebig oft wiederholt werden, solange nicht durch Überhitzung die sogenannte thermische Zersetzung oder durch mechanische Belastung bei der Formgebung das Material zu sehr geschädigt wurde. Darin unterscheiden sich thermoplastische Polymere von den Duroplasten und Elastomeren.
- 35 **[0019]** Bei den erfindungsgemäß eingesetzten thermoplastischen Polymeren handelt es sich um Polymere aus der Gruppe Acrylnitril-ethylen-propylen (dien) styrol-copolymer, Acrylnitril-methacrylat-copolymer, Acrylnitril-methylmethacrylat-copolymer, chloriertes Acrylnitril, Polyethylen-styrol-copolymer, Acrylnitril-butadienstyrol-copolymer, Acrylnitril-ethylen-propylen-styrol-copolymer Celluloseacetobutyrat, Cellulose-acetopropionat, hydratisierte Cellulose, CarboxymethylCellulose, Cellulosenitrat, Cellulosepropionat, Cellulosetriacetat, Polyvinylchlorid, Ethylen-acrylsäure-copolymer, Ethylen-butylacrylat-copolymer, Ethylenchlorotrifluoro-ethylen-copolymer, Ethylen-ethyiacrylat-copolymer, Ethylenmethacrylat-copolymer, Ethylen-methacrylsäure-copolymer, Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, Ethylen-Buten-Copolymer, Ethylcellulose, Polystyrol, Polyfluorethylen-Propylen, Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadienstyrol-copolymer, Methyl-methacrylat-butadienstyrol-copolymer, Methylcellulose, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 46, Polyamid 6, Polyamid 6-3-T, Polyamid 6-Terephthalsäurecopolymer, Polyamid 66, Polyamid 69, Polyamid 610, Polyamid 612, Polyamid 6I, Polyamid MXD 6, Polyamid PDA-T, Polyamid, Polyarylether, Polyaryletherketon, Polyamidimid, Polyarylamid, Polyamino-bismaleimid, Polyarylat, Polybuten-1, Polybutylacrylat, Polybenzimidazol, Poly-bismaleimid, Polyoxadiazobenzimidazol, Polybutylterephthalat, Polycarbonat, Polychlorotrifluorethylen, Polyethylen, Polyestercarbonat, Polyaryletherketon, Polyetheretherketon, Polyetherimid, Polyetherketon, Polyethylenoxid, Polyarylethersulfon, Polyethylenterephthalat, Polyimid, Polyisobutylen, Polyisocyanurat, Polyimidsulfon, Polymethacrylimid, Polymethacrylat, Poly-4-methylpenten, Polyacetal, Polypropylen, Polyphenyloxid, Polypropylenoxid, Polyphenylensulfid, Polyphenylensulfon, Polystyrol, Polysulfon, Polytetrafluorethylen, Polyurethan, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylfluorid, Polyvinyl-methyl-ether, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-butadien-copolymer, Styrol-isopren-copolymer, Styrol-Maleinsäuresanhydrid-copolymer, Styrol-Maleinsäureanhydrid-butadien-copolymer, Styrol-methylmethacrylat-copolymer, Styrol-methylstyrol-copolymer, Styrol-acrylonitril-copolymer, Vinylchlorid-ethylen-copolymer, Vinylchlorid-methacrylat-copolymer, Vinylchlorid-maleinsäureanhydrid-copolymer, Vinylchlorid-maleinimid-copolymer, Vinylchlorid-methylmethacrylat-copolymer, Vinylchlorid-
- 40
- 45
- 50
- 55

octylacrylat-copolymer, Vinylchlorid-vinylacetat-copolymer, Vinylchlorid-vinylidenchlorid-copolymer, Vinylchlorid-vinylidenchlorid-acrylonitril-copolymer.

[0020] Innerhalb der thermoplastischen Polymere sind schmelzspinnbare synthetische Polykondensate bevorzugt. Weiterhin geeignete thermoplastischen Polymere sind schmelzspinnbare synthetische Biopolymere.

[0021] Der Begriff "*synthetisches Biopolymer*" bezeichnet bei der vorliegenden Erfindung einen Werkstoff, der zumindest zu überwiegenden Anteilen aus biogenen Rohstoffen (nachwachsenden Rohstoffen) besteht. Damit erfolgt eine Abgrenzung von den konventionellen, erdölbasierten Werkstoffen bzw. Kunststoffen, wie z. B. Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polyvinylchlorid (PVC).

[0022] Innerhalb der thermoplastischen Polymere sind schmelzspinnbare synthetische Polykondensate bevorzugt. Hierbei handelt es sich um aliphatische Polyester, arylaliphatische Polyester, aromatische Polyester sowie deren Co-/Ter-Polymere, die aus Polyolen und aliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Derivate (Anhydride, Ester) durch Polykondensation hergestellt werden, wobei die Polyole substituiert oder unsubstituiert sein können, die Polyole lineare oder verzweigte Polyole sein können.

[0023] Bevorzugte Polyole sind Polyole mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Polyalkylenetherglykole mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und cycloaliphatische Diole mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen. Beispiele für Polyole, die verwendet werden können, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 1,3-Butandiol, 1, 4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Polyethylenglykol, Diethylenglykol, 2,2,4-Trimethyl-1,6-hexandiol, Thiodiethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, Triethylenglykol und Tetraethylenglykol. Bevorzugte Polyole umfassen 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, Ethylenglykol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Isosorbit und 1,4-Cyclohexandimethanol.

[0024] Bevorzugte aliphatische Dicarbonsäuren umfassen substituierte oder unsubstituierte, lineare oder verzweigte, nichtaromatische Dicarbonsäuren, ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die cycloaliphatischen Dicarbonsäuren auch Heteroatome im Ring aufweisen können. Die substituierten nichtaromatischen Dicarbonsäuren enthalten typischerweise 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Halogen, C6-C10-Aryl und C1-C4-Alkoxy. Nicht einschränkende Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Dicarbonsäuren umfassen Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, 2,2-Dimethylglutarsäure, Suberinsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 3-Cyclohexandicarbonsäure, Diglycolsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, 2,5-Norbornandicarbonsäure.

[0025] Bevorzugte aromatische Dicarbonsäuren umfassen substituierte oder unsubstituierte, aromatische Dicarbonsäuren, ausgewählt aus der Gruppe der aromatischen Dicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei diese Dicarbonsäuren auch Heteroatome im aromatischen Ring und/oder im Substituenten aufweisen können. Die substituierten aromatischen Dicarbonsäuren können typischerweise 1 bis 4 Substituenten ausweisen, ausgewählt aus Halogen, C6-C10-Aryl und C1-C4-Alkoxy. Nicht einschränkende Beispiele für aromatische Dicarbonsäuren umfassen Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure und Furandicarbonsäure.

[0026] Das erfindungsgemäß vorliegende Multifilament-Garn weist einen Durchmesser im Bereich von 200µm bis 600µm auf, wobei sich diese Angabe auf ein Multifilament-Garn aus nicht-organischen Fasern, insbesondere aus Kohlenstoff-, Glas-, Mineralfasern (Basalt), bezieht.

[0027] Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Multifilament-Garn um ein Multifilament-Garn aus einem Polyester, vorzugsweise einem Polyester auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren, welche vorzugsweise:

- (i) eine feinheitsbezogene Festigkeit von 40 bis 300 cN/tex, insbesondere von 60 bis 100cN/tex, aufweisen und
- (ii) einen Titer im Bereich von 100 bis 1200 dtex, besonders bevorzugt 250 bis 500 dtex, aufweisen und
- (iii) eine Reißdehnung von maximal 25%, bevorzugt von maximal 20%, aufweisen und
- (iv) einen Thermoschrumpf von maximal 6%, bevorzugt von maximal 3%, aufweisen.

[0028] Besonders bevorzugt handelt es sich hierbei um Polyethylenterephthlat (PET), Polybutylenterephthlat (PBT), Polytrimethylenterephthalat (PTT) und Polyethylennaphthalat (PEN).

[0029] Besonders bevorzugte Polyester sind PET sowie PEN mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 70°C.

[0030] Besonders bevorzugte Polyester sind PET die mindestens 95 mol % Polyethylenterephthalat (PET) aufweisen.

[0031] Besonders bevorzugte Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat, haben ein Molekulargewicht entsprechend einer spezifischen Viskosität (η_{spez}) von min. 0,8dl/g, insbesondere von min. 0,9dl/g, jeweils gemessen an Lösungen mit 1 g/l Polymer in Dichloressigsäure bei 25°C.

[0032] Die Herstellung solcher Polyester-Multifilament-Garne ist beispielsweise aus EP-A-0173221 sowie den darin zitierten Stellen grundsätzlich bekannt. Derartige hochfeste Polyester-Multifilament-Garne werden auch als Reifencord

bezeichnet und in technischen Produkten eingesetzt, bei denen eine hohe Festigkeit benötigt wird.

[0033] Die Herstellung in industriellem Umfang erfolgt hierbei über einen Schmelzspinnprozess. Hierzu wird das thermoplastische, polymere Material aufgeschmolzen und mittels eines Extruders im flüssigen Zustand in einen Spinnbalken geleitet. Von diesem Spinnbalken wird das geschmolzene Material sogenannten Spinn­düsen zugeführt. Die Spinn­düse weist üblicherweise eine mit mehreren Bohrungen versehene Spinn­düsenplatte auf, aus denen die einzelnen Kapillaren (Filamente) der Faser extrudiert werden. Neben den Schmelzspinnverfahren werden auch Nass- bzw. Lösungsmittel-Spinnverfahren zur Herstellung von Spinnfasern eingesetzt. Hierbei wird anstelle der Schmelze eine hochviskose Lösung eines synthetischen Polymers durch Düsen mit feinen Bohrungen extrudiert. Beide Verfahren werden vom Fachmann als sogenanntes mehrstelliges Spinnverfahren bezeichnet.

[0034] Die derart hergestellten Polymerfasern werden zur Einstellung der gewünschten mechanischen Festigkeit einer Faser-Nachbearbeitung zugeführt. Hierbei kann eine Modifizierung bzw. Ausrüstung von Polymerfasern für die jeweilige Endanwendung oder für die notwendigen Zwischenbehandlungsschritte, z.B. Verstreckung und/oder Kräuselung, erfolgen, üblicherweise durch Aufbringung geeigneter Avivagen bzw. Schichten, die auf die Oberfläche der fertigen oder zu behandelnden Polymerfaser aufgebracht werden.

[0035] Dem thermoplastischen Polymer können Additive, beispielsweise Antistatika oder farbige Pigmente, zugesetzt werden, üblicherweise durch Einbringen in das geschmolzene thermoplastische Polymer während des mehrstelligen Spinnverfahrens der Polymerfaser.

Spinn-Öl-Ausrüstung

[0036] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das thermoplastische Multifilament-Garn, insbesondere das Polyester-Multifilament-Garn, mit einem handelsüblichen Spinn-Öl ausgerüstet, welches den Multifilament-Garn Kern vom thermoplastischen Mantel entkoppelt. Hierbei wird das Spinn-Öl vor der Ummantelung des Multifilament-Garns auf das Multifilament-Garn aufgebracht. Bei dem eingesetzten Spinn-Öl handelt es sich um handelsübliches Spinn-Öl. Beispiele für entsprechende handelsübliche Spinn-Öle sind Destillate (Erdöl), bestehend aus entwachsten schweren parafin­haltigen Lösungsmitteln (50-70%), Mineralölen (25-50%), Ethoxylierter Fettalkohol (2.5-30%), C8-18 gradzahligen Amiden (2.5-10%) und C18-ungesättigten, N, Nbis(hydroxyethyl) C9-C11-Alkoholethoxylat (< 2.5%) Alternativ können Ethylenglykol (2.5-10%), Diisooctyl­natriumsulfosuccinat (1-2.5%) und/oder Natriumalkansulfonat (1-<2,5%) enthalten sein.

Mantel-Komponente

[0037] Der im erfindungsgemäßen Garn vorliegende Mantel steht im Kontakt zum Multifilament-Garn. Dies bedeutet, dass min. 90% der Oberfläche des Multifilament-Garn in direktem Kontakt mit der Ummantelung stehen oder min. 90% der Oberfläche des Multifilament-Garn in indirektem Kontakt mit der Ummantelung stehen, insofern die zuvor beschriebene Ausrüstung mit dem Spinn-Öl erfolgt ist.

[0038] Die Ummantelung weist eine Dicke von min. 10µm, vorzugsweise min 20µm, besonders bevorzugt min. 50 µm, auf. Die Dicke ist nach hinsichtlich der Obergrenze nicht beschränkt. Üblicherweise liegt die maximale Dicke bei 300 µm, sodass die Dicke im Bereich von 10µm bis 300µm, vorzugsweise 50µm bis 300µm, insbesondere im Bereich 100µm bis 150µm, liegt.

[0039] Die Ummantelung weist eine elektrische Leitfähigkeit von min. 150 S/m auf.

[0040] Das in der Ummantelung eingesetzte elektrisch leitfähige Material weist eine elektrische Leitfähigkeit von min. 3×10^2 S/m auf, vorzugsweise min. 1×10^6 S/m.

[0041] Die Ummantelung umfasst 55 bis 99 Gew.-% thermoplastisches Elastomer und 1 bis 45 Gew.-% elektrisch leitfähiges Material, bevorzugt 85 bis 99 Gew.-% thermoplastisches Elastomer und 1 bis 15 Gew.-% elektrisch leitfähiges Material, besonders bevorzugt 90 bis 99 Gew.-% thermoplastisches Elastomer und 1 bis 10 Gew.-% elektrisch leitfähiges Material, insbesondere 94 bis 99 Gew.-% thermoplastisches Elastomer und 1 bis 6 Gew.-% elektrisch leitfähiges Material. Darüber hinaus kann die Ummantelung noch übliche Zusätze aufweisen, insbesondere solche, die die Verarbeitbarkeit der Ummantelungsmasse erleichtern. Der vorstehend beschriebene Compound wird nachfolgend als Mantel-Komponente bezeichnet.

[0042] Der Begriff thermoplastisches Elastomer bezeichnet ein thermoplastisches Elastomer gemäß DIN ES ISO 18064:2021-04 (ersetzt DIN EN ISO 18064:2015-03)

[0043] Das erfindungsgemäß eingesetzte thermoplastische Elastomer lässt sich in einem bestimmten Temperaturbereich, bevorzugt im Bereich von 25°C bis 350°C, (thermoplastisch) verformen. Dieser Vorgang ist reversibel, das heißt er kann durch Abkühlung und Wiedererwärmung bis in den schmelzflüssigen Zustand beliebig oft wiederholt werden, solange nicht durch Überhitzung die sogenannte thermische Zersetzung oder durch mechanische Belastung bei der Formgebung das Material zu sehr geschädigt wurde.

[0044] Ein thermoplastisches Elastomer wird üblicherweise durch Kombination von Thermoplast mit einem Elastomer

erhalten, dies kann üblicherweise auf zwei verschiedene Arten, Blockpolymere oder Polymerblends, erfolgen Beispiele für geeignete Blockpolymere als thermoplastisches Elastomer sind TPS, TPU, TPA und TPC.

[0045] TPS steht für Styrol-Blockcopolymere, insbesondere Styrol/Butadien/Styrol (SBS), oder Styrol/Ethylen-Butylen/Styrol (SEBS) oder Styrol/Ethylen-Propylen/Styrol (SEPS) oder Styrol/Isopren/Styrol (SIS) basierende Styrol-Blockcopolymere. Diese Blockcopolymere weisen harte und weiche Segmente auf, wobei die Styrolgruppe das harte Segment bildet und die aliphatischen Gruppen, insbesondere aliphatischen Gruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, das weiche Segmente bildet. Derartige TPS zeichnen sich durch eine Härte 10 Shore A bis 70 Shore D aus. Bevorzugt innerhalb der TPS sind Styrol/Butadien/Styrol (SBS), Styrol/Ethylen-Butylen/Styrol (SEBS), Styrol/Ethylen-Propylen/Styrol (SEPS) oder Styrol/Isopren/Styrol (SIS) mit einer Härte 75 Shore A bis 40 Shore D.

[0046] Besonders bevorzugt innerhalb der TPS sind Styrol/Butadien/Styrol (SBS), Styrol/Ethylen-Butylen/Styrol (SEBS), Styrol/Ethylen-Propylen/Styrol (SEPS) oder Styrol/Isopren/Styrol (SIS) die in Form der Mantelkomponente eine Melt Flow Rate von maximal 10g/10 min (190°C, 21.60 kg) aufweisen.

[0047] Besonders bevorzugt innerhalb der TPS sind Styrol/Butadien/Styrol (SBS), Styrol/Ethylen-Butylen/Styrol (SEBS), Styrol/Ethylen-Propylen/Styrol (SEPS) oder Styrol/Isopren/Styrol (SIS) die einen Thermoschrumpf von maximal 3%, bevorzugt von maximal 2%, insbesondere bevorzugt von maximal 1%, aufweisen.

[0048] Ganz besonders bevorzugt sind Styrol/Butadien/Styrol (SBS), Styrol/Ethylen-Butylen/Styrol (SEBS), Styrol/Ethylen-Propylen/Styrol (SEPS) oder Styrol/Isopren/Styrol (SIS) die eine Kombination aus den vorgenannten Merkmalen Thermoschrumpf, Melt Flow Rate, Zugspannung beim Bruch und Härte, aufweisen, wobei Styrol/Ethylen-Butylen/Styrol (SEBS) insbesondere bevorzugt ist. Kommerziell verfügbare TPS's sind unter anderem Elastron® G und Elastron® D, Kraton® (Kraton Polymers), Septon® (Kuraray), Styroflex® (BASF), Thermolast® (Kraiburg TPE), ALLRUNA® (ALLOD Werkstoff GmbH & Co.KG) oder Saxomer® TPE-S (PCW), sowie Pre-Elect® TPE (Premix). Die vorstehend genannten TPS-Elastomere weisen eine besonders gute Leitfähigkeit auf und sind darüber hinaus in der Verarbeitung vorteilhaft. So zeigen erfindungsgemäße Garne mit dieser Mantelkomponente eine besonders glatte Oberfläche auf.

[0049] TPU steht für thermoplastisches Polyurethan, d.h. ein thermoplastisches Elastomer auf Polyurethanbasis. Derartige TPU zeichnen sich durch eine Härte ab ca. 60 Shore A aus. Kommerziell verfügbare TPU's sind unter anderem Elastollan® (BASF) oder Desmopan®, Texin®, Utechllan® (Covestro).

[0050] TPA steht für thermoplastische Polyether-Polyamide, d.h. ein Blockpolymer auf Polyamidbasis. Derartige TPA zeichnen sich durch eine Härte 60 Shore A bis 70 Shore D aus. Kommerziell verfügbare TPA's sind unter anderem PEBAX® (Arkema), VESTAMID® E (Evonik Industries).

[0051] TPC steht für thermoplastische Polyester-Elastomer, d.h. ein Block-Copolymer auf einer Copolyester-Basis. Derartige TPC zeichnen sich durch eine Härte 80 Shore A bis 70 Shore D aus. Kommerziell verfügbare TPC's sind unter anderem Hytrel® (Du Pont), Keyflex® (LG Chem), Skypel® (SK Chemicals). Beispiele für geeignete Polymerblends als thermoplastisches Elastomer sind TPO und TPV. TPO steht für thermoplastische Polyolefine, eine Mischung aus einem Polyolefin basierten Kunststoff (meist PP oder PE) und einem Elastomer wie z.B. EPDM. Im Gegensatz zu TPV ist TPO nicht oder nur teilweise vernetzt. TPOs sind Polymermischungen, die je nach Zusammensetzung hart oder weich eingestellt werden. Derartige TPO zeichnen sich durch eine Härte 55 Shore A bis 70 Shore D aus. Kommerziell verfügbare TPO's sind unter anderem Elastron® TPO, Saxomer® TPE-O (PCW).

[0052] TPV steht für thermoplastische Polyolefin Vulkanisate, eine Mischung aus einem polyolefinbasiertem Kunststoff (vor allem PP) und Elastomer wie EPDM. Im Gegensatz zu TPO ist bei TPV das Elastomer vernetzt oder vulkanisiert. TPV zeichnen sich durch eine Härte 35 Shore A bis 50 Shore D aus. Kommerziell verfügbare TPV's sind unter anderem Elastron® V, Sarlink® (DSM), Santoprene® (Exxon).

[0053] In einer bevorzugten Ausführungsform zeichnet sich das thermoplastische Elastomer durch eine Vicat-Erweichungstemperatur VST (50°C/10N) von mindestens 50°C, bevorzugt mindestens 60°C, insbesondere mindestens 100°C, aus.

[0054] In einer bevorzugten Ausführungsform zeichnet sich das thermoplastische Elastomer durch eine Schmelztemperatur im Bereich 140 bis 190°C, insbesondere im Bereich 150 bis 175°C, aus.

[0055] In einer bevorzugten Ausführungsform zeichnet sich das thermoplastische Elastomer durch einen Thermoschrumpf von maximal 3% auf, bevorzugt von maximal 2%, insbesondere bevorzugt von maximal 1%.

[0056] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das thermoplastische Elastomer in Form der Mantelkomponente eine Melt Flow Rate von maximal 13g/10 min (190°C), insbesondere von maximal 11g/10 min (190°C), besonders bevorzugt von maximal 10g/10 min (190°C), auf.

[0057] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das thermoplastische Elastomer in Form der Mantelkomponente eine Melt Flow Rate von maximal 50 g/10 min (230°C), insbesondere von maximal 30 g/10 min (230°C), besonders bevorzugt von maximal 20 g/10 min (230°C), auf.

[0058] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das thermoplastische Elastomer ein TPS und steht für Styrol-Blockcopolymere, insbesondere Styrol/Butadien/Styrol (SBS), oder Styrol/Ethylen-Butylen/Styrol (SEBS) oder Styrol/Ethylen-Propylen/Styrol (SEPS) oder Styrol/Isopren/Styrol (SIS) basierende Styrol-Blockcopolymere, welche in Form der Mantelkomponente eine Melt Flow Rate von maximal 30 g/10 min (230°C), insbesondere von maximal 20 g/10

min (230°C), besonders bevorzugt von maximal 13 g/10 min (230°C), aufweisen.

[0059] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das thermoplastische Elastomer eine Härte 75 Shore A bis 40 Shore D auf.

[0060] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das thermoplastische Elastomer eine Wasseraufnahme (23°C) von maximal 0,8% auf.

[0061] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das thermoplastische Elastomer eine Zugspannung at Break (Tensile stress at break) von min. 10MPa und max. 28MPa auf.

[0062] In einer bevorzugten Ausführungsform wird als thermoplastisches Elastomer ein TPS Styrol-Blockcopolymer ausgewählt aus der Gruppe Styrol/Butadien/Styrol (SBS), Styrol/Ethylen-Butylen/Styrol (SEBS), Styrol/Ethylen-Propylen/Styrol (SEPS) oder Styrol/Isopren/Styrol (SIS) eingesetzt, wobei insbesondere das thermoplastische Elastomer Styrol/Ethylen-Butylen/Styrol (SEBS) besonders bevorzugt ist, oder als thermoplastisches Elastomer wird ein TPC thermoplastisches Polyester-Elastomer, d.h. ein Block-Copolymer auf einer Copolyester-Basis, eingesetzt.

[0063] Das in der Ummantelung vorhandene elektrisch leitfähige Material weist eine elektrische Leitfähigkeit von min. 3×10^2 S/m auf, vorzugsweise min. 1×10^6 S/m, auf.

[0064] Bevorzugt handelt es sich bei dem elektrisch leitfähigen Material um ein Partikelförmiges Material, beispielsweise ein Pulver oder Granulat. Neben sphärischen Partikeln sind auch nicht-sphärische Partikel bis hin zu stäbchen-, faser-, plättchenförmigen oder verzweigten Partikeln möglich. Das Einbringen des elektrisch leitfähigen Materials in den Mantel ermöglicht es, dass auch größere Partikel zugesetzt werden können, die üblicherweise bei der Herstellung von Spinnfäden im Extrusions-Prozess stören. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann das elektrisch leitfähige Material auch Partikel größer 2µm, vorzugsweise größer 3µm, insbesondere Partikel mit einer sphärischen Größe von mehr als 2µm, vorzugsweise größer 3µm, aufweisen. Derartige Partikelgrößen können bei üblichen Faden-Spinn-Prozessen nicht eingesetzt werden, da üblicherweise vor dem Spinnbalken ein Filter eingesetzt wird. Die Anwesenheit derartig großer Partikel aus elektrisch leitfähigem Material erlaubt es andererseits die elektrische Perkolationschwelle leichter zu überwinden. Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung können somit auch große Partikel aus elektrisch leitfähigem Material in das erfindungsgemäße Garn eingebracht werden.

[0065] Das elektrisch leitfähige Material wird üblicherweise mit dem thermoplastischen Polymer für den Mantel vermischt, wobei dies in der Schmelze, beispielweise in einem Extruder, oder durch anderweitige Zudosierung erfolgen kann. Zur besseren Verteilung des elektrisch leitfähigen Materials im thermoplastischen Elastomer des Mantels sind auch sogenannte Masterbatches von Vorteil.

[0066] Bevorzugte elektrisch leitfähige Materialien für den thermoplastischen Mantel sind beispielsweise in US-A-6,228,492; US-A-6,528,572; US-A-2003/158,323; US-A-6,621,970; CN-A-1431342; US-A-2003/236,588 und US-A-5,840,425 offenbart.

[0067] Weitere bevorzugte elektrisch leitfähige Materialien für den thermoplastischen Mantel sind geeignete Kohlenstoffnanoröhren wie beispielsweise in US-A-6,099,960; US-A-6,280,697; US-A-2002/172,639; US-A-2003/102,222; US-A-2002/113,335 und US-A-2003/102,444, offenbart.

[0068] Besonders bevorzugte elektrisch leitfähige Materialien für den thermoplastischen Mantel sind sogenannte CNT's (Carbon Nano Tubes) mit einem durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von 8 bis 12 nm, bevorzugt im Bereich von 9 bis 10 nm, bestimmt mittel Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM),

[0069] Besonders bevorzugte elektrisch leitfähige Materialien für den thermoplastischen Mantel sind sogenannte CNT's (Carbon Nano Tubes) mit einem durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von 8 bis 12 nm, bevorzugt im Bereich von 9 bis 10 nm, und einer durchschnittlichen Länge im Bereich von 1 bis 3 µm, bevorzugt im Bereich von 1 bis 2 µm, bestimmt mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM).

[0070] Besonders bevorzugte elektrisch leitfähige Materialien für den thermoplastischen Mantel sind sogenannte Graphene, insbesondere Graphen mit einer Höhe von <10nm und einer lateralen Ausdehnung von 1,5µm, bestimmt mittel Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) Innerhalb der vorstehend genannten Graphene sind solche bevorzugt, die eine spezifische Oberfläche nach B.E.T. von mehr als 600m²/g aufweisen.

[0071] Das umschließende Aufbringen des Mantels auf das Multifilament-Garn erfolgt mittels Extrusion aus der Schmelze. Hierbei wird das Multifilament-Garn durch eine ringförmige Extrusionsdüse gezogen, um die herum eine weitere, größere Extrusionsdüse installiert ist, welche die aufgeschmolzene Mantelkomponente auf das Multifilamentgarn aufbringt. Die Garndicke wird dabei durch die Dicke des Seelengarns, die Durchmesserunterschied der Extrusionsdüsen und die Abzugsgeschwindigkeit des Garns bestimmt. Anschließend wird das Mehrkomponentengarn in einem Wasserbad gekühlt und aufgewickelt.

[0072] Wie bereits ausgeführt, können die eingebrachten (elektrisch leitfähigen) Materialien hierbei, entgegen herkömmlichen Spinnverfahren, Größen von >3µm in einer oder mehrerer Dimensionen aufweisen, ohne den Herstellungsprozess nachhaltig zu stören.

[0073] Das erfindungsgemäß eingesetzte elektrisch leitfähige Material kann im Mantel auch Aggregate bilden. Diese Aggregate aus dem partikelförmigen Material, beispielsweise ein Pulver oder Granulat, können mittels optischer Methoden bestimmt werden. Hierzu wird aus der Mantelkomponente ein Film gebildet und mittels optischer Methoden

die Aggregat-Größe bestimmt. Die Bestimmung kann beispielsweise mittels einer Analysators FSA100 der OCS Optical Control Systems GmbH, Witten, Germany, erfolgen. Hierzu wird eine kleine Menge der Mantelkomponente (üblicherweise 1 Gew.-% Mantel in RT5030 der Firma OCS) als Folie ausgeformt ($d=20\text{mm}, >10\mu\text{m}$) und untersucht (Fläche 1m^2 , Grauwert 150, Filtergröße 100, Auflösung $10\mu\text{m}$, Filmdicke $30\mu\text{m}$). Die individuelle Defektgröße kann, im Einzelfall, bis zu $500\mu\text{m}$ betragen und üblicherweise sind 90% der Defektstellen kleiner als $100\mu\text{m}$. Vorzugsweise beträgt die durchschnittliche numerische Defektgröße üblicherweise bis zu $50\mu\text{m}$.

Zusätze in den Thermoplasten des Multifilament-Kerns und des Mantels

[0074] Die vorstehend beschriebenen thermoplastischen Polymere weisen übliche Zusätze auf. Hierbei handelt es sich üblicherweise um Anti-Oxidantien, Pigmente, Stabilisatoren, Tenside, Wachse, Fließförderer, feste Lösungsmittel, Weichmacher und andere Materialien, z.B. Keimbildner, die hinzugefügt werden, um die Verarbeitbarkeit der thermoplastischen Zusammensetzung zu verbessern.

[0075] Bei den vorstehend genannten Zusätzen handelt es sich nicht um das erfindungsgemäß eingesetzte elektrisch leitfähige Material.

Garn

[0076] Das erfindungsgemäße elektrisch leitfähige Garn mit einer Kern-Mantel Struktur aus einem Multifilament-Garn-Kern und einer elektrisch leitfähigen Ummantelung weist einerseits gute mechanische Eigenschaften auf und andererseits eine gute elektrische Leitfähigkeit.

[0077] Das erfindungsgemäße Garn weist vorzugsweise einen Durchmesser im Bereich von $0,1\text{mm}$ bis $2,5\text{mm}$ auf.

[0078] Das erfindungsgemäße Garn weist im Multifilament-Garn-Kern vorzugsweise 10 bis 500 Einzelfilamente auf.

[0079] Das erfindungsgemäße Garn ist im Multifilament-Garn-Kern elektrisch nicht-leitend.

[0080] Das erfindungsgemäße Garn weist vorzugsweise eine Bruchdehnung (=Reißdehnung) von maximal 20%, besonders bevorzugt von maximal 15%, auf.

[0081] Das erfindungsgemäße Garn weist vorzugsweise eine Höchstzugkraft im Bereich von 1500 bis 3600 cN, insbesondere 1700 bis 3600 cN, besonders bevorzugt 2000 bis 3600 cN, auf.

[0082] Das erfindungsgemäße Garn weist vorzugsweise eine feinheitsbezogene Festigkeit im Bereich von 35 bis 100 cN/tex, insbesondere von 50 bis 100 cN/tex, auf. Die feinheitsbezogene Festigkeit des erfindungsgemäßen Garns ist somit geringer als die feinheitsbezogene Festigkeit des Kerns, da das Mantelmaterial bei der Bestimmung der feinheitsbezogenen Festigkeit einbezogen wird, jedoch keinen nennenswerten Beitrag zur Festigkeit liefert.

[0083] Das erfindungsgemäße Garn weist vorzugsweise eine maximale Biegekraft im Bereich von $0,5$ bis 20 cN, insbesondere 1 bis 20 cN, besonders bevorzugt von 2 bis 20 cN, insbesondere bevorzugt 5 bis 20 cN, auf.

[0084] Das erfindungsgemäße Garn weist vorzugsweise ein Biegemodul im Bereich von 5 bis 200 daN/mm², insbesondere von 10 bis 200 daN/mm², besonders bevorzugt 50 bis 200 daN/mm², insbesondere bevorzugt 100 bis 200 daN/mm², insbesondere bevorzugt im Bereich von 120 bis 180 daN/mm², auf.

[0085] Das erfindungsgemäße Garn weist vorzugsweise einen Thermoschrumpf von maximal 5% auf.

[0086] Das erfindungsgemäße Garn ist im Multifilament-Garn-Kern elektrisch nicht-leitend.

[0087] Der Begriff elektrisch nicht-leitend bedeutet eine elektrische Leitfähigkeit von $< 10^{-8}$ S/m.

[0088] Das erfindungsgemäße Garn ist im Mantel elektrisch leitend und weist eine elektrische Leitfähigkeit von min. 150 S/m auf.

[0089] Die Ummantelung des erfindungsgemäßen Garns weist eine Dicke von min. $10\mu\text{m}$, vorzugsweise min. $20\mu\text{m}$, besonders bevorzugt min. $50\mu\text{m}$, auf. Die Dicke ist nach hinsichtlich der Obergrenze nicht beschränkt. Üblicherweise liegt die maximale Dicke bei $300\mu\text{m}$, sodass die Dicke im Bereich von $10\mu\text{m}$ bis $300\mu\text{m}$, vorzugsweise $50\mu\text{m}$ bis $300\mu\text{m}$, insbesondere im Bereich $100\mu\text{m}$ bis $150\mu\text{m}$, liegt.

[0090] Die Ummantelung des erfindungsgemäßen Garns umfasst 55 bis 99 Gew.-% thermoplastisches Elastomer und 1 bis 45 Gew.-% elektrisch leitfähiges Material, bevorzugt 85 bis 99 Gew.-% thermoplastisches Elastomer und 1 bis 15 Gew.-% elektrisch leitfähiges Material, besonders bevorzugt 90 bis 99 Gew.-% thermoplastisches Elastomer und 1 bis 10 Gew.-% elektrisch leitfähiges Material, insbesondere 94 bis 99 Gew.-% thermoplastisches Elastomer und 1 bis 6 Gew.-% elektrisch leitfähiges Material.

[0091] Darüber hinaus kann die Ummantelung noch übliche Zusätze aufweisen, insbesondere solche, die die Verarbeitbarkeit der Ummantelungsmasse erleichtern.

Verwendung des elektrisch leitfähigen Garns

[0092] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind textile Flächengebilde, insbesondere Vliese, Gewebe, Gestricke, Gewirke, Gitter, Kabel enthaltend das erfindungsgemäße Garn.

[0093] Die erfindungsgemäßen Garne können in sensorischen Anwendungen eingesetzt werden, beispielsweise als Drucksensoren in Reifen, sowie in der Bio-Sensorik in Textilien. Des Weiteren können die erfindungsgemäßen Garne als Antistatik-Material, beispielsweise in Fließ- und Förderbändern und Sieben eingesetzt werden. Eine weitere Anwendung kann als Kabel in der Datenübertragung erfolgen oder das Garn kann in flexiblen Elektronik-Anwendungen eingesetzt werden, beispielsweise als Intelligente Bekleidung oder als textiles Heizmaterial.

Herstellung des elektrisch leitfähigen Garns

[0094] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen Garns.

[0095] Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen Garns umfasst die Schritte:

a) Zuführen eines Multifilament-Garns mit

(i) einer feinheitsbezogenen Festigkeit von 40 bis 300 cN/tex und

(ii) einer Reißdehnung von maximal 25% und

(iii) einem Thermoschrumpf von maximal 6% und

(iv) einen Titer von 100 bis 1200 dtex für ein Multifilament-Garn aus organischen Polymeren

oder

einem Durchmesser im Bereich von 200 bis 600µm für ein Multifilament-Garn aus nicht-organischen Materialien,

in die Öffnung einer runden Extrusions-Düse,

b) Ummantelung des gemäß Schritt a) zugeführten Multifilament-Garns mittels einer runden Extrusion-Düse durch Extrusion einer Mischung aus

(v) 55 bis 99 Gew.-% thermoplastischem Elastomer und

(vi) 45 bis 1 Gew.-% elektrisch leitfähigem Material,

(vii) elektrisch leitfähigem Material mit einer elektrische Leitfähigkeit von min. 3×10^2 S/m ,

(viii) die den Mantel bildende Mischung einer elektrischen Leitfähigkeit von min. 150 S/m aufweist und

(ix) das Mantelmaterial einen Thermoschrumpf von maximal 6% aufweist,

c) Abkühlen des ummantelten Garns, vorzugsweise auf Raumtemperatur (25°C), wobei das Garn nach Abkühlung

(x) eine elektrisch leitfähige Ummantelung mit einer Dicke von min. 10µm aufweist,

d) Aufwickeln des Garns auf einen geeigneten Träger, vorzugsweise in Form einer Spule.

[0096] Die Extrusion der Ummantelung bestehend im Wesentlichen aus thermoplastischem Elastomer und elektrisch leitfähigem Material erfolgt üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 180 bis 250°C, mindestens jedoch 30°C oberhalb der Schmelztemperatur des thermoplastischen Elastomeren des Mantels.

[0097] Die Extrusion der Ummantelung erfolgt in einer Art und Weise, dass das Mantelmaterial keine oder nur eine geringe Orientierung aufweist, d.h. überwiegend amorphe Strukturen aufweist und nur geringe kristalline Anteile aufweist. Die geringere Orientierung kann mittels DSC oder Weitwinkelbeugung bestimmt werden. Weitere Methoden finden sich in der Dissertation von s. Bogner (2002) Institut für Textil- und Faserforschung Stuttgart.

[0098] Darüber hinaus ist es von Vorteil, wenn das zu ummantelnde Multifilament-Garn unter Spannung gehalten wird. Je nach Viskosität der geschmolzenen Ummantelung wird diese auch - zumindest teilweise- durch die Bremswirkung der geschmolzenen Komponente aufgebaut. Eine typische Zugspannung beträgt beispielsweise 5-15 cN. Darüber hinaus ist es von Vorteil, wenn der Unterschied der Schmelzpunkte von Kern und Mantel mindestens 15°C, bevorzugt mindestens 25°C, insbesondere mindestens 30-80°C, beträgt.

[0099] Üblicherweise wird das die Ummantelung bildende Material zuvor getrocknet und anschließend dem Extruder zugeführt, wobei der Extruder mehrere Heizzonen und eine Kühlung im Einzug aufweist. Neben den Heizzonen im Extruder können auch außerhalb in Richtung Spinnkopf weitere Heizzonen vorliegen. Nach Einbau der Düsen mit dem Seelengarn in den Spinnkopf wird das aufgeschmolzene Mantelmaterial seitlich über eine Düsenkombination auf das vorgelegte Garn (Multifilamentfaden) geleitet. Anschließend erfolgt die Abkühlung, vorzugsweise im Wasserbad, sowie die Relaxation in einer "Chill Unit" wobei das ummantelte Garn üblicherweise ohne Spannung über mehrere Galetten läuft und dann aufgewickelt wird. Insofern eine dicke Ummantelung erfolgt, kann das resultierende Gewicht des ummantelten Garns zu einem unruhigen Lauf führen, der durch Anlegen einer leichten Spannung behoben werden kann. Üblicherweise wird in diesem Fall über zwei Galetten eine geringe Spannung angelegt, wobei die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der beiden Galetten in Bereichen <0.5% liegen.

[0100] Das erfindungsgemäße elektrisch leitfähige Garn weist die erfindungsgemäßen Eigenschaften ohne eine weitere

EP 4 363 642 B1

Verstreckung auf, so dass eine Schädigung durch Aufbrechen des perkolierenden Additiv-Netzwerkes unterbleibt. Darüber hinaus erlauben die besonderen Eigenschaften des Multifilament-Kerns, insbesondere die hohe spezifische Festigkeit, die geringe Bruchdehnung und das hohe Young Modul eine mechanische Spannung anzulegen, die während der Ummantelung aufrechterhalten werden kann. Die weiteren besonderen Eigenschaften des Multifilament-Kerns, insbesondere die Orientierung und der geringe Thermoschrumpf, führen dazu, dass während der Ummantelung kein Thermoschrumpf ausgelöst wird und somit auftretende Kräfte vermieden werden, die eine Schädigung des perkolierenden Additiv-Netzwerkes in der Ummantelung bewirken. Darüber hinaus wird eine sehr gleichmäßige Dicke der Ummantelung erhalten.

10 Testmethoden:

[0101] Soweit nicht bereits in der vorstehenden Beschreibung angegeben, werden folgende Meß- bzw. Test-Methoden verwendet:

Titer des Multifilament-Garns:

15 **[0102]** Die Bestimmung des Titers erfolgt gemäß DIN EN ISO1973 für Fasern aus organischen Polymeren.

Durchmesser des Multifilament-Garns

20 **[0103]** Die Bestimmung des Durchmessers erfolgt mittels optischer Methoden mittels eines Mikroskops. Geeignete Mikroskope sind REM, Digitalmikroskop, Lichtmikroskop.

Young-Modul

25 **[0104]** Die Bestimmung des Young-Moduls erfolgt zusammen mit der Bestimmung der Höchstzugkraft bzw. der Höchstzugkraft-Dehnung.

Bruchdehnung

30 **[0105]** Die Bestimmung der Bruchdehnung erfolgt gemäß DIN EN ISO 2062:04/2010.

Thermoschrumpf

35 **[0106]** Die Bestimmung des Thermoschrumpfs des Multifilament-Garns (Kern) sowie des Mantels erfolgt bei 180°C gemäß der historischen DIN 53866 T3 (03/1987).

Dicke

40 **[0107]** Die Bestimmung der Dicke des Mantelmaterials erfolgt mittels optischer Methoden, d.h. Untersuchung des Querschnitts mittels eines Mikroskops. Geeignete Mikroskope sind REM, Digitalmikroskop, Lichtmikroskop.

Elektrische Leitfähigkeit

45 **[0108]** Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des elektrisch leitfähigen Materials erfolgt mittels eines Pulverleitfähigkeitsmessstandes, in dem das pulverförmige Material in einen Zylinder gefüllt und über einen Kolben mit einem Druck von 30 MPa komprimiert wird. Der elektrische Widerstand wird zwischen zwei Goldelektroden, die sich auf der Oberseite des Kolbens und auf der Unterseite des Zylinders befinden, kontinuierlich mit gemessen. Die Widerstandsmessungen werden in 4-Punkt-Technik (Widerstand kleiner 1000 Ohm) oder in 2-Punkt-Technik (Widerstand größer 1000 Ohm) durchgeführt, wobei die Umschaltung programmatisch auf Basis der ermittelten Messdaten erfolgt. Die Steuerung des Geräts sowie die Datenerfassung und -auswertung erfolgt durch eine maßgeschneiderte Software auf Basis von Agilent VEE Version 9.3. Weitere Angaben finden sich in Composites Science and Technology 2015, 114, 119-125 by Beate Krause, Regine Boldt, Liane Häußler, Petra Pötschke, "Ultralow percolation threshold in polyamide 6.6 / MWCNT composites".

50 **[0109]** Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des elektrisch leitfähigen Mantelmaterials erfolgt gemäß DIN 54345-5:07/1985.

55 Festigkeit

[0110] Die Bestimmung der feinheitsbezogenen Festigkeit erfolgt gemäß DIN EN ISO 2062:04/2010.

Glasübergangstemperatur

[0111] Bestimmung mittels Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry; kurz DSC) mit folgender Vorgehensweise:

- 5 Durchführung der DSC-Messung unter Stickstoff, Kalibrierung gegen Indium.
Stickstoff -Fluss liegt bei 50 ml/min; Einwaage bei Fasern im Bereich 2 - 3 mg.
Temperaturbereich von -50 °C bis 210 °C @ 10 K/min dann isotherm für 5 min und schließlich wieder bis -50 °C @ 10 K/min.
- 10 Generell liegt die Endtemperatur immer etwa 50 °C über dem höchsten zu erwartenden Schmelzpunkt.
DSC Messung erfolgt mittels einem TA/Waters Modell Q100.
Intrinsische Viskosität (η_{spez}) (=spezifischen Viskosität)

[0112] Die Bestimmung der spezifischen Viskosität wird gemessen an Lösungen mit 1 g/l Polymer in Dichloressigsäure bei 25°C.

Härte

[0113] Die Bestimmung der Härte Shore A und Shore D erfolgt gemäß ISO 868 (DIN EN ISO 868:2003-10).

Vicat-Erweichungstemperatur VST

[0114] Die Bestimmung der Vicat-Erweichungstemperatur (A50) erfolgt gemäß ISO 306 bei 50°C/10N (DIN EN ISO 306:2014-03).

Schmelztemperatur

- [0115]** Die Bestimmung der Schmelztemperatur erfolgt gemäß ISO 11357-1/-3 mit 10°C/min. (DIN EN ISO 11357-1:2017-02 und DIN EN ISO 11357-3:2018-07) Melt-Flow Rate
- 30 **[0116]** Die Bestimmung der Schmelze-Massefließrate erfolgt gemäß DIN EN ISO 1133 (2012) bei 190°C und 230°C (21,6kg).

Wasseraufnahme

[0117] Die Bestimmung der Wasseraufnahme erfolgt bei 23°C gemäß DIN EN ISO 62 (2008).

Zugspannung at Break (Tensile stress at break)

[0118] Die Bestimmung der Zugspannung at Break (Tensile stress at break) erfolgt gemäß DIN EN ISO 527-2/1A (2012).

Höchstzugkraft

[0119] Die Bestimmung der Höchstzugkraft erfolgt gemäß DIN EN ISO 2062:04/2010.

Maximale Biegekraft

- [0120]** Zur Bestimmung der maximalen Biegekraft wird das Garn auf einen passenden Messkopf auf 2 Stützen aufgelegt. Die natürliche Krümmung zeigt dabei nach unten.
- 50 **[0121]** Der Biegestift bewegt sich nach unten und drückt dabei das Garn durch. Am Endpunkt der Prüfstrecke bewegt sich der Biegestift wieder nach oben. Dabei wird die Kraft aufgezeichnet. Ausgewertet werden die max. Biegekraft und evtl. die Kraft bei 10° Durchbiegung.

55

EP 4 363 642 B1

Biegemodul

Die Bestimmung des Biegemoduls erfolgt gemäß der Biegekraft.

5 Beispiele:

[0122] Die vorliegende Erfindung wird durch das nachstehende Beispiel erläutert ohne dadurch beschränkt zu werden.

Beispiel 1

10

Ummantelung mit der Zusammensetzung/Eigenschaften

[0123] Das für den Mantel verwendete Compound ist ein SEBS TPS mit 20-40 Gew.-% Carbon Black als elektrisch leitfähiges Additiv. Das Compound weist relativ große Agglomerate von bis zu 90 µm im Durchmesser auf, ist schwarz und in Granulat Form. Sein Schmelzpunkt liegt bei 152.2 °C.

15

[0124] Weitere Eigenschaften sind:

20

Vol. Widerstand	Oberflächenwiderstand	MFI (190°C, 2.1.6 kg)	Zugfestigkeit	Bruchdehnung	Shore A	Shore D
3.5 Ωcm	400Ω	9.8 g/10min	7.1 MPa	547 %	87	33

25

[0125] Das Compound wird vor der Verarbeitung bei 60 °C für mind. 4 h getrocknet und ohne Luftkontakt dem Extruder zugeführt.

Zugeführtes Garn

30

[0126] Als Seelengarn dient ein 280 dtex f 48 Hochfestgarn mit einer Bruchdehnung von 17.6 %, einer max Zugkraft von 18.3 N und einer max. relativen Zugkraft von 683 mN/tex. Das Garn ist Z60 gedreht.

Versuchsdurchführung

35

[0127] Zur Herstellung eines leitfähigen Garns der Dicke 0.65 mm aus einem leitfähigen SEBS/Additiv Compound wird eine Spinndüsenkombination von 0.3 mm innerer und 0.65 mm äußerer Düse verwendet. Das vorgelegte Garn wird durch die innere der beiden Spinndüsen und den Spinnkopf geführt und durch das Wasserbad, sowie über die Galletten zur Wickereinheit geleitet. Die Spinndüsen werden im Spinnkopf fest verschraubt und die Aufwicklung gestartet. Das zuvor getrocknete elektrisch leitfähige Compound wird in den Extruder geführt und dort in 3 Heizzonen auf ca. 210 °C, bis zur passenden Viskosität erhitzt. Über den Extruder wird die Schmelze auf das laufende Garn geführt, dabei ist der Start der Beschichtung durch den Farbwechsel des Garns von weiß zu schwarz deutlich erkennbar. Die Extrudergeschwindigkeit wird je nach Aufwickelgeschwindigkeit so angepasst, dass das Garn den maximalen Durchmesser von 0.65 mm erreicht und dann nicht weiter erhöht.

40

[0128] Testdaten des ummantelten Garns

45

Garnfeinheit [dtex]	3605,1
Höchstzugkraft [cN]	1804,8
Feinheitbezogene Höchstzugkraft [cN/tex]	64,5
Dehnung [%]	16.1
Max. Biegekraft [cN]	2.03
Biegemodul [daN/mm ²]	8
Elektrische Leitfähigkeit [Ω/cm]	800

50

55

[0129] In der Abbildung ist das Kraft/Dehnungsdiagramm des in Beispiel 1 beschriebenen Garns aufgezeigt, sowie mikroskopische Aufnahmen des gleichen Garns

Figur 1 zeigt das Kraft-Dehnungsverhalten eines erfindungsgemäßen Garns gemäß Beispiel 1.

Figur 2 zeigt eine Mikroskopische Aufnahme eines erfindungsgemäßen Garns gemäß Beispiel 1.

5 Figur 3 zeigt eine Mikroskopische Aufnahme eines erfindungsgemäßen Garns gemäß Beispiel 1.

Figur 4 zeigt eine Mikroskopische Aufnahme des Querschnitts eines erfindungsgemäßen Garns gemäß Beispiel 1.

10 **Patentansprüche**

1. Elektrisch leitfähiges Garn mit einer Kern-Mantel Struktur umfassend:

- 15 (i) einen Kern aus mindestens einem Multifilament-Garn,
(ii) einem Mantel umfassend eine Mischung aus

- (iia) thermoplastischem Elastomer und
(iib) mindestens einem elektrisch leitfähigen Material,

20 **dadurch gekennzeichnet, dass**

- (iii) das als Kern vorliegende Multifilament-Garn

- (iiia) eine feinheitsbezogene Festigkeit gemäß DIN EN ISO 2062:04/2010 von 40 bis 300 cN/tex aufweist,
(iiib) eine Reißdehnung gemäß DIN EN ISO 2062:04/2010 von maximal 25 % aufweist,
25 (iiic) Thermoschrumpf bei 180°C gemäß der historischen DIN 53866 T3 (03/1987) von maximal 6 % aufweist,
(iiid) einen Titer von 100 bis 1200 dtex aufweist für ein Multifilament-Garn aus organischen Polymeren
oder
einen Durchmesser im Bereich von 200 bis 600µm aufweist für ein Multifilament-Garn aus nicht-organischen
Materialien,

- 30 (iv) der Mantel

- (iva) in Kontakt zum Kern steht und diesen vollständig umschließt,
(ivb) eine Dicke von min. 10 µm aufweist,
35 (ivc) eine elektrische Leitfähigkeit gemäß DIN 54345-5:07/1985 von min. 150 S/m aufweist,
(ivd) das elektrisch leitfähige Material eine elektrische Leitfähigkeit bestimmt wie in der Beschreibung
beschrieben von min. 3×10^2 S/m aufweist,
(ive) 1 bis 45 Gew.-% elektrisch leitfähiges Material aufweist,
(ivf) 99 bis 55 Gew.-% thermoplastisches Elastomer aufweist,
40 (ivg) das Mantelmaterial einen Thermoschrumpf bei 180°C gemäß der historischen DIN 53866 T3 (03/1987)
von maximal 6 % aufweist.

45 **2.** Garn gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die feinheitsbezogene Festigkeit des Multifilament-Garns
im Kern 50 bis 280 cN/tex, vorzugsweise 60 bis 260 cN/tex, beträgt.

3. Garn gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Multifilament-Garn im Kern eine Reißdehnung
von maximal 20% aufweist.

50 **4.** Garn gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Multifilament-Garn im Kern elektrisch nicht-
leitend ist und eine elektrische Leitfähigkeit $< 10^{-8}$ S/m aufweist.

55 **5.** Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Multifilament-Garn
im Kern ein Multifilament-Garn aus Aramiden, Polyestern, Polyamiden, Glas, Mineralfasern, oder aus Mischungen
von zwei oder mehr der zuvor genannten Materialien, ist.

6. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Multifilament-Garn
im Kern ein oder mehrere thermoplastische Polymere umfasst, vorzugsweise umfassen die thermoplastische
Polymere schmelzspinnbare synthetische Polykondensate, insbesondere aliphatische Polyester, aryl-aliphatische

EP 4 363 642 B1

Polyester, aromatische Polyester sowie deren Co-/Ter-Polymere.

- 5 7. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Multifilament-Garn im Kern aus einem Polyester, vorzugsweise einem Polyester auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren, besteht und welches
- (i) eine feinheitsbezogene Festigkeit von 40 bis 300 cN/tex, insbesondere von 60 bis 100cN/tex,
 - (ii) einen Titer im Bereich von 100 bis 1200 dtex, besonders bevorzugt 250 bis 500 dtex, und
 - 10 (iii) eine Reißdehnung von maximal 25%, bevorzugt von maximal 20%, und
 - (iv) einen Thermoschrumpf von maximal 6%, bevorzugt von maximal 3%, aufweist.
8. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mantel mit min. 90% der Oberfläche des Multifilament-Garn im Kern in direktem Kontakt steht.
- 15 9. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mantel 85 bis 99 Gew.-% thermoplastisches Elastomer und 1 bis 15 Gew.-% elektrisch leitfähiges Material, vorzugsweise 90 bis 99 Gew.-% thermoplastisches Elastomer und 1 bis 10 Gew.-% elektrisch leitfähiges Material, insbesondere 94 bis 99 Gew.-% thermoplastisches Elastomer und 1 bis 6 Gew.-% elektrisch leitfähiges Material, aufweist.
- 20 10. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mantel ein oder mehrere thermoplastische Elastomere ausgewählt aus der Gruppe thermoplastische Polyolefine (TPO), thermoplastische Polyolefin Vulkanisate (TPV), Styrol-Blockcopolymeren (TPS), thermoplastisches Polyurethan (TPU), thermoplastische Polyether-Polyamide (TPA) und/oder thermoplastische Polyester-Elastomer (TPC) umfasst.
- 25 11. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mantel ein oder mehrere thermoplastische Elastomere aufweist deren Vicat-Erweichungstemperatur VST gemäß ISO 306 bei 50°C/10N (DIN EN ISO 306:2014-03) mindestens 50°C, bevorzugt mindestens 60°C, insbesondere mindestens 100°C, beträgt.
- 30 12. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mantel ein oder mehrere thermoplastische Elastomere aufweist deren Schmelztemperatur gemäß ISO 11357-1/-3 mit 10°C/min im Bereich 140 bis 190°C, insbesondere im Bereich 150 bis 175°C, liegt.
- 35 13. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das thermoplastische Elastomer in Form der Mantelkomponente einen Melt Flow Rate gemäß DIN EN ISO 1133 (2012) bei 190°C (21,6kg) von maximal 13g/10 min, insbesondere von maximal 11g/10 min, besonders bevorzugt von maximal 10g/10 min, aufweist.
- 40 14. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das thermoplastische Elastomer in Form der Mantelkomponente einen Melt Flow Rate gemäß DIN EN ISO 1133 (2012) bei 230°C (21,6kg) von maximal 50 g/10 min, insbesondere von maximal 30 g/10 min, besonders bevorzugt von maximal 20 g/10 min, aufweist.
- 45 15. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mantel ein oder mehrere elektrisch leitfähige Materialien ausgewählt aus der Gruppe Carbon Nano Tubes (CNT) und/oder Graphen umfasst.
- 50 16. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mantel ein oder mehrere elektrisch leitfähige Materialien umfasst, und diese Partikel mit einer Partikelgröße mehr als 2µm umfasst.
17. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Durchmesser 0,1mm bis 2,5mm beträgt.
- 55 18. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Garn eine Reißdehnung gemäß DIN EN ISO 2062:04/2010 von maximal 20% besonders bevorzugt von maximal 15%, aufweist.
19. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Garn eine Höchstzugkraft gemäß DIN EN ISO 2062:04/2010 im Bereich von 1500 bis 3600 cN, vorzugsweise 1700 bis

EP 4 363 642 B1

3600 cN, insbesondere 2000 bis 3600 cN, aufweist.

20. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Garn eine maximale Biegekraft bestimmt wie auf Seite 21 der Beschreibung beschrieben im Bereich von 0,5 bis 20 cN, vorzugsweise 1 bis 20 cN, insbesondere 2 bis 20 cN, insbesondere bevorzugt 5 bis 20 cN, aufweist.

21. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Garn ein Biegemodul bestimmt wie auf Seite 21 der Beschreibung beschrieben im Bereich von 5 bis 200 daN/mm², vorzugsweise 10 bis 200 daN/mm², insbesondere 50 bis 200 daN/mm², insbesondere bevorzugt 100 bis 200 daN/mm², insbesondere im Bereich von 120 bis 180 daN/mm², aufweist.

22. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Garn einen Thermoschrumpf bei 180°C gemäß der historischen DIN 53866 T3 (03/1987) von maximal 5% aufweist.

23. Garn gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mantel eine Dicke von min. 20µm, vorzugsweise von min. 50 µm, aufweist

24. Verfahren zur Herstellung des Garns definiert in den Ansprüchen 1 bis 23, umfasst die Schritte:

a) Zuführen eines Multifilament-Garns mit

- (i) einer feinheitsbezogenen Festigkeit gemäß DIN EN ISO 2062:04/2010 von 40 bis 300 cN/tex und
- (ii) einer Reißdehnung gemäß DIN EN ISO 2062:04/2010 von maximal 25% und
- (iii) einem Thermoschrumpf bei 180°C gemäß der historischen DIN 53866 T3 (03/1987) von maximal 6% und
- (iv) einen Titer von 100 bis 1200 dtex für ein Multifilament-Garn aus organischen Polymeren
oder
einem Durchmesser im Bereich von 200 bis 600µm für ein Multifilament-Garn aus nicht-organischen Materialien,

in die Öffnung einer runden Extrusions-Düse,

b) Ummantelung des gemäß Schritt a) zugeführten Multifilament-Garns mittels einer runden Extrusion-Düse durch Extrusion einer Mischung aus

- (v) 55 bis 99 Gew.-% thermoplastischem Elastomer und
- (vi) 45 bis 1 Gew.-% elektrisch leitfähigem Material,
- (vii) elektrisch leitfähigem Material mit einer elektrische Leitfähigkeit bestimmt wie in der Beschreibung beschrieben von min. 3×10^2 S/m,
- (viii) die den Mantel bildende Mischung einer elektrische Leitfähigkeit gemäß DIN 54345-5:07/1985 von min. 150 S/m aufweist und
- (ix) das Mantelmaterial einen Thermoschrumpf bei 180°C gemäß der historischen DIN 53866 T3 (03/1987) von maximal 6% aufweist,

c) Abkühlen des ummantelten Garns, vorzugsweise auf Raumtemperatur (25°C), wobei das Garn nach Abkühlung

(x) eine elektrisch leitfähige Ummantelung mit einer Dicke von min. 10µm aufweist,

d) Aufwickeln des Garns auf einen geeigneten Träger, vorzugsweise in Form einer Spule.

25. Verwendung des Garns definiert in den Ansprüchen 1 bis 23 zur Herstellung von (i) textilen Flächengebilden, insbesondere Vliese, Gewebe, Gestricke, Gewirke, Gitter, (ii) Kabeln, (iii) Sensoren, (iv) als Antistatik-Material, insbesondere in beispielsweise in Fließ- und Förderbändern oder Sieben, (v) in der Datenübertragung oder (vi) in flexiblen Elektronik-Anwendungen.

26. Textiles Flächengebilde enthaltend ein oder mehrere Garne definiert in den Ansprüchen 1 bis 23.

Claims

1. Electrically conductive yarn with a core-coat structure:

- (i) a core of at least one multifilament yarn,
- (ii) a coat, comprising a mixture of

5 (iia) thermoplastic elastomers and
 (iib) at least one electrically conductive material,

characterised in that

- (iii) the multifilament yarn that is provided as the core

10 (iiia) has a breaking strength according to DIN EN ISO 2062:04/2010 of 40 to 300 cN/tex,
 (iiib) has an elongation at break according to DIN EN ISO 2062:04/2010 of maximum 25 %,
 (iiic) has a maximum of 6% thermal shrinkage at 180°C according to the historical DIN 53866 T3 (03/1987) ,
 (iiid) has a titre of 100 to 1200 dtex for a multifilament yarn of organic polymers
 or
 15 has a diameter in the range from 200 to 600 µm for a multifilament yarn made of non-organic materials,

- (iv) the coat

(iva) contacts the core and completely encloses it,
 20 (ivb) has a thickness of at least 10 µm,
 (ivc) has an electrical conductivity of at least 150 S/m according to DIN 54345-5:07/1985,
 (ivd) the electrically conductive material has an electrical conductivity of at least 3×10^2 S/m as determined in
 the description,
 (ive) contains 1 to 45% by weight of electrically conductive material,
 25 (ivf) contains 99 to 55% by weight of thermoplastic elastomer,
 (ivg) the coat material has a maximum thermal shrinkage of 6% at 180°C according to the historical DIN
 53866 T3 (03/1987).

30 **2.** Yarn according to claim 1, **characterised in that** the breaking strength of the multifilament yarn in the core is 50 to 280 cN/tex, preferably 60 to 260 cN/tex.

3. Yarn according to claim 1 or 2, **characterised in that** the multifilament yarn has a maximum elongation at break of 20% in the core.

35 **4.** Yarn according to claim 1, 2 or 3, **characterised in that** the multifilament yarn is electrically non-conductive in the core and has an electrical conductivity $< 10^{-8}$ S/m.

5. Yarn according to one or more of claims 1 to 4, **characterised in that** the multifilament yarn in the core is a multifilament yarn of aramids, polyesters, polyamides, glass, mineral fibres, or mixtures of two or more of the
 40 aforementioned materials.

6. Yarn according to one or more of claims 1 to 4, **characterised in that** the multifilament yarn in the core comprises one or more thermoplastic polymers, preferably the thermoplastic polymers comprise melt-spinnable synthetic polycondensates, in particular aliphatic polyesters, aryl-aliphatic polyesters, aromatic polyesters, and their co-/terpolymers.
 45

7. Yarn according to one or more of claims 1 to 6, **characterised in that** the multifilament yarn in the core comprises a polyester, preferably a polyester based on aromatic dicarboxylic acids, and which has

50 (i) a breaking strength of 40 to 300 cN/tex, in particular of 60 to 100cN/tex,
 (ii) a titre in the range from 100 to 1200 dtex, especially preferably 250 to 500 dtex, and
 (iii) an elongation at break of maximum 25%, preferably maximum 20%, and
 (iv) a thermal shrinkage of maximum 6%, preferably maximum 3%.

55 **8.** Yarn according to one or more of claims 1 to 7, **characterised in that** the coat directly contacts at least 90% of the surface of the multifilament yarn in the core.

9. Yarn according to one or more of claims 1 to 8, **characterised in that** the coat comprises 85 to 99% by weight

EP 4 363 642 B1

thermoplastic elastomer and 1 to 15% by weight electrically conductive material, preferably 90 to 99% by weight of thermoplastic elastomer and 1 to 10% by weight electrically conductive material, in particular 94 to 99% by weight thermoplastic elastomer and 1 to 6% by weight electrically conductive material.

- 5 **10.** Yarn according to one or more of claims 1 to 9, **characterised in that** the coat comprises one or more thermoplastic elastomers selected from the group of thermoplastic polyolefins (TPO), thermoplastic polyolefin vulcanizates (TPV), styrene block copolymers (TPS), thermoplastic polyurethane (TPU), thermoplastic polyether polyamides (TPA), and/or thermoplastic polyester elastomers (TPC).
- 10 **11.** Yarn according to one or more of claims 1 to 10, **characterised in that** the coat comprises one or more thermoplastic elastomers, the Vicat softening temperature VST of which is at least 50°C, preferably at least 60°C, in particular at least 100°C at 50°C/10N according to ISO 306 (DIN EN ISO 306:2014-03).
- 15 **12.** Yarn according to one or more of claims 1 to 11, **characterised in that** the coat comprises one or more thermoplastic elastomers, the melting temperature of which is in the range from 140 to 190°C, in particular in the range from 150 to 175°C at 10°C/min according to ISO 11357-1/-3.
- 20 **13.** Yarn according to one or more of claims 1 to 12, **characterised in that** the thermoplastic elastomer in form of the coat component has a melt flow rate at 190°C (21.6 kg) according to DIN EN ISO 1133 (2012) of at most 13 g/10 min, in particular at most 11 g/10 min, particularly preferably at most 10 g/10 min.
- 25 **14.** Yarn according to one or more of claims 1 to 13, **characterised in that** the thermoplastic elastomer in form of the coat component has a melt flow rate at 230°C (21.6 kg) according to DIN EN ISO 1133 (2012) of at most 50 g/10 min, in particular at most 30 g/10 min, particularly preferably at most 20 g/10 min.
- 30 **15.** Yarn according to one or more of claims 1 to 14, **characterised in that** the coat comprises one or more electrically conductive materials selected from the group of carbon nanotubes (CNT) and/or graphene.
- 35 **16.** Yarn according to one or more of claims 1 to 15, **characterised in that** the coat comprises one or more electrically conductive materials, and these comprise particles with a particle size of more than 2 µm.
- 40 **17.** Yarn according to one or more of claims 1 to 16, **characterised in that** the diameter is 0.1 mm to 2.5 mm.
- 45 **18.** Yarn according to one or more of claims 1 to 17, **characterised in that** the yarn has an elongation at break according to DIN EN ISO 2062:01/2010 of maximum 20%, more preferably maximum 15%.
- 50 **19.** Yarn according to one or more of claims 1 to 18, **characterised in that** the yarn has a maximum single-end breaking force according to DIN EN ISO 2062:04/2010 in the range from 1500 to 3600 cN, preferably 1700 to 3600 cN, in particular from 2000 to 3600 cN.
- 55 **20.** Yarn according to one or more of claims 1 to 19, **characterised in that** the yarn has a maximum bending force, which is determined as described on page 21 of the description, in the range from 0.5 to 20 cN, preferably 1 to 20 cN, in particular from 2 to 20 cN, most preferably from 5 to 20 cN.
- 60 **21.** Yarn according to one or more of claims 1 to 20, **characterised in that** the yarn has a bending modulus, which is determined as described on page 21 of the description, in the range from 5 to 200 daN/mm², preferably from 10 to 200 daN/mm², in particular 50 to 200 daN/mm², most preferably from 100 to 200 daN/mm², in particular in the range from 120 to 180 daN/mm².
- 65 **22.** Yarn according to one or more of claims 1 to 21, **characterised in that** the yarn has a thermal shrinkage of maximum 5% at 180°C according to the historical DIN 53866 T3 (03/1987).
- 70 **23.** Yarn according to one or more of claims 1 to 22, **characterised in that** the coat has a thickness of at least 20 µm, preferably at least 50 µm.
- 75 **24.** A method of manufacturing the yarn defined in claims 1 to 23, comprising the steps of:
- a) feeding a multifilament yarn with

EP 4 363 642 B1

- (i) a breaking strength according to DIN EN ISO 2062:04/2010 of 40 to 300 cN/tex and
(ii) an elongation at break according to DIN EM ISO 2062:04/2010 of maximum 25%, and
(iii) a thermal shrinkage of maximum 6% at 180°C according to the historical DIN 53866 T3 (03/1987), and
(iv) a titre of 100 to 1200 dtex for a multifilament yarn of organic polymers
or
a diameter in the range from 200 to 600 µm for a multifilament yarn of non-organic materials,

into the opening of a round extrusion nozzle;

b) coating of the multifilament yarn supplied in step a) by means of a round extrusion nozzle by extruding a mixture of

- (v) 55 to 99% by weight thermoplastic elastomer, and
(vi) 45 to 1% by weight electrically conductive material,
(vii) electrically conductive material with an electrical conductivity, which is determined as described in the description, of at least 3×10^2 S/m,
(viii) the mixture forming the coat has an electrical conductivity according to DIN 54345-5:07/1985 of at least 150 S/m, and
(ix) the coat material has a thermal shrinkage of maximum 6% at 180°C according to the historical DIN 53866 T3 (03/1987),

c) cooling of the coated yarn, preferably to room temperature (25°C), whereby the yarn, after cooling,

(x) has an electrically conductive coating with a thickness of at least 10 µm,

d) winding up the yarn onto a suitable carrier, preferably in the form of a bobbin.

25. Use of the yarn, as defined in claims 1 to 23, for the manufacture of (i) textile fabrics, in particular non-woven fabrics, woven fabrics, knitted fabrics, knitted and crocheted, meshes, (ii) cables, (iii) sensors, (iv) as antistatic material, in particular, for example, in conveyor and transport belts or strainers, (v) in data transmission or (vi) in flexible electronics applications.

26. A textile fabric comprising one or more yarns as defined in claims 1 to 23.

Revendications

1. Fil électriquement conducteur ayant une structure âme-enveloppe comprenant :

- (i) une âme constituée d'au moins un fil multifilament,
(ii) une enveloppe comprenant un mélange de

- (iia) élastomère thermoplastique ; et
(iib) au moins un matériau électriquement conducteur,
caractérisé en ce que

(iii) le fil multifilament présent sous forme d'une âme

(iiia) présente une résistance mécanique liée à la finesse selon la norme DIN EN ISO 2062:04/2010 de 40 à 300 cN/tex,

(iiib) présente un allongement à la rupture selon la norme DIN EN ISO 2062:04/2010 de 25 % au maximum,

(iiic) présente un retrait thermique à 180°C selon la norme historique DIN 53866 T3 (03/1987) de 6 % au maximum

(iiid) a un titre de 100 à 1200 dtex pour un fil multifilament de polymères organiques

ou

a un diamètre compris entre 200 et 600 µm pour un fil multifilament en matériaux non organiques,

(iv) l'enveloppe

(iva) est en contact avec le noyau et l'entoure complètement,

(ivb) a une épaisseur d'au moins 10 µm,

EP 4 363 642 B1

- (ivc) présente une conductivité électrique selon DIN 54345-5:07/1985 d'au moins 150 S/m,
(ivd) le matériau électriquement conducteur présente une conductivité électrique déterminée comme dans la description d'au moins 3×10^2 S/m,
(ive) comprend de 1 à 45 % en poids de matériau électriquement conducteur,
5 (ivf) comprend 99 à 55 % en poids d'élastomère thermoplastique,
(ivg) le matériau de l'enveloppe présente un retrait thermique à 180°C selon la norme historique DIN 53866 T3 (03/1987) de 6 % maximum.
2. Fil selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la résistance liée à la finesse du fil multifilament dans l'âme est de
10 50 à 280 cN/tex, de préférence de 60 à 260 cN/tex.
3. Fil selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le fil multifilament présente dans l'âme un allongement à la rupture de 20 % maximum.
- 15 4. Fil selon la revendication 1, 2 ou 3, **caractérisé en ce que** le fil multifilament est électriquement non conducteur dans l'âme et présente une conductivité électrique $< 10^{-8}$ S/m.
5. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le fil multifilament est dans l'âme un fil multifilament d'aramides, de polyesters, de polyamides, de verre, de fibres minérales, ou de mélanges de deux ou
20 plusieurs des matériaux mentionnés ci-dessus.
6. Fil selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le fil multifilament comprend dans l'âme un ou plusieurs polymères thermoplastiques, de préférence les polymères thermoplastiques comprennent des polycondensats synthétiques filables à l'état fondu, notamment des polyesters aliphatiques, des polyesters arylaliphatiques, des polyesters aromatiques ainsi que leurs copolymères / terpolymères.
25
7. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le fil multifilament est constitué dans l'âme d'un polyester, de préférence d'un polyester à base d'acides dicarboxyliques aromatiques, et qui présente
30 (i) une résistance mécanique liée à la finesse de 40 à 300 cN/tex, en particulier de 60 à 100 cN/tex,
(ii) un titre compris entre 100 et 1200 dtex, de préférence entre 250 et 500 dtex, et
(iii) un allongement à la rupture d'au plus 25 %, de préférence d'au plus 20 %, et
(iv) présente un retrait thermique d'au plus 6 %, de préférence d'au plus 3 %.
- 35 8. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'enveloppe est en contact direct avec au moins 90 % de la surface du fil multifilament dans l'âme.
9. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'enveloppe comprend 85 à 99 % en poids d'élastomère thermoplastique et 1 à 15 % en poids de matériau électriquement conducteur, de préférence 90 à 99 %
40 en poids d'élastomère thermoplastique et 1 à 10 % en poids de matériau électriquement conducteur, en particulier 94 à 99 % en poids d'élastomère thermoplastique et 1 à 6 % en poids de matériau électriquement conducteur.
10. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** l'enveloppe comprend un ou plusieurs élastomères thermoplastiques choisis dans le groupe des polyoléfines thermoplastiques (TPO), des vulcanisats de polyoléfines thermoplastiques (TPV), des copolymères séquencés de styrène (TPS), du polyuréthane thermoplastique (TPU), des polyéthers polyamides thermoplastiques (TPA) et/ou des polyesters élastomères thermoplastiques (TPC).
45
11. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** l'enveloppe comprend un ou plusieurs élastomères thermoplastiques dont la température de ramollissement Vicat VST selon ISO 306 à 50°C/10N (DIN EN ISO 306:2014-03) est d'au moins 50°C, de préférence d'au moins 60°C, en particulier d'au moins 100°C.
50
12. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** l'enveloppe comprend un ou plusieurs élastomères thermoplastiques dont la température de fusion selon la norme ISO 11357-1/-3 à 10°C/min se situe dans la plage de 140 à 190°C, en particulier dans la plage de 150 à 175°C.
55
13. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** l'élastomère thermoplastique sous forme du composant d'enveloppe présente un Melt Flow Rate selon DIN EN ISO 1133 (2012) à 190°C (21,6 kg) de 13 g/10

EP 4 363 642 B1

min au maximum, en particulier de 11 g/10 min au maximum, de préférence de 10 g/10 min au maximum.

- 5 14. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** l'élastomère thermoplastique sous forme du composant d'enveloppe présente un Melt Flow Rate selon DIN EN ISO 1133 (2012) à 230°C (21,6 kg) de 50 g/10 min au maximum, en particulier de 30 g/10 min au maximum, de préférence de 20 g/10 min au maximum.
- 10 15. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que** l'enveloppe comprend un ou plusieurs matériaux électriquement conducteurs choisis dans le groupe des nanotubes de carbone (CNT) et/ou du graphène.
- 15 16. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce que** l'enveloppe comprend un ou plusieurs matériaux électriquement conducteurs, et **en ce que** ces matériaux comprennent des particules ayant une taille de particule supérieure à 2 µm.
17. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce que** le diamètre est compris entre 0,1 mm et 2,5 mm.
18. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 17, **caractérisé en ce que** le fil présente un allongement à la rupture selon DIN EN ISO 2062:01/2010 de 20% maximum, de préférence de 15% maximum.
- 20 19. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce que** le fil présente une force de traction maximale selon DIN EN ISO 2062:04/2010 dans la plage de 1500 à 3600 cN, de préférence de 1700 à 3600 cN, en particulier de 2000 à 3600 cN.
- 25 20. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 19, **caractérisé en ce que** le fil présente une force de flexion maximale déterminée comme décrit à la page 21 de la description dans la plage de 0,5 à 20 cN, de préférence de 1 à 20 cN, en particulier de 2 à 20 cN, de préférence encore de 5 à 20 cN.
- 30 21. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 20, **caractérisé en ce que** le fil présente un module de flexion déterminé comme décrit à la page 21 de la description dans la plage de 5 à 200 daN/mm², de préférence de 10 à 200 daN/mm², en particulier de 50 à 200 daN/mm², de préférence de 100 à 200 daN/mm², en particulier dans la plage de 120 à 180 daN/mm².
- 35 22. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 21, **caractérisé en ce que** le fil présente un retrait thermique à 180°C selon la norme historique DIN 53866 T3 (03/1987) de 5 % maximum.
- 40 23. Fil selon une ou plusieurs des revendications 1 à 22, **caractérisé en ce que** l'enveloppe présente une épaisseur d'au moins 20 µm, de préférence d'au moins 50 µm.
- 45 24. Procédé de fabrication du fil défini dans les revendications 1 à 23, comprenant les étapes consistant à :
- a) introduire un fil multifilament avec
- (i) une résistance mécanique liée à la finesse selon la norme DIN EN ISO 2062:04/2010 de 40 à 300 cN/tex et
(ii) un allongement à la rupture selon la norme DIN EM ISO 2062:04/2010 de 25 % maximum et
(iii) un retrait thermique à 180°C selon la norme historique DIN 53866 T3 (03/1987) de 6 % maximum, et
(iv) un titre de 100 à 1200 dtex pour un fil multifilament de polymères organiques
ou
un diamètre compris entre 200 et 600 µm pour un fil multifilament de matières non organiques,
- 50 dans l'ouverture d'une filière d'extrusion ronde,
b) gainage du fil multifilament introduit selon l'étape a) au moyen d'une filière d'extrusion ronde par extrusion d'un mélange de
- 55 (v) 55 à 99 % en poids d'élastomère thermoplastique ; et
(vi) 45 à 1 % en poids de matériau électriquement conducteur,
(vii) un matériau conducteur de l'électricité ayant une conductivité électrique déterminée comme décrit dans la description d'au moins 3×10^2 S/m,
(viii) le mélange formant l'enveloppe présente une conductivité électrique selon DIN 54345-5:07/1985 d'au

EP 4 363 642 B1

moins 150 S/m et

(ix) le matériau de l'enveloppe présente un retrait thermique à 180°C selon la norme historique DIN 53866 T3 (03/1987) de 6 % maximum,

- 5 c) refroidissement du fil gainé, de préférence à la température ambiante (25°C), où le fil, après refroidissement, (x) présente un gainage électriquement conducteur d'une épaisseur d'au moins 10 µm, d) enroulement du fil sur un support approprié, de préférence sous la forme d'une bobine.

10 **25.** Utilisation du fil défini dans les revendications 1 à 23 pour la fabrication (i) de produits textiles plats, en particulier de nappes, de tissus, de tricots, de mailles, de grilles, (ii) de câbles, (iii) de capteurs, (iv) comme matériau antistatique, en particulier dans, par exemple, des bandes de montage ou de transport ou des tamis, (v) dans la transmission de données ou (vi) dans des applications électroniques flexibles.

15 **26.** Produit textile plat contenant un ou plusieurs fils définis dans les revendications 1 à 23.

20

25

30

35

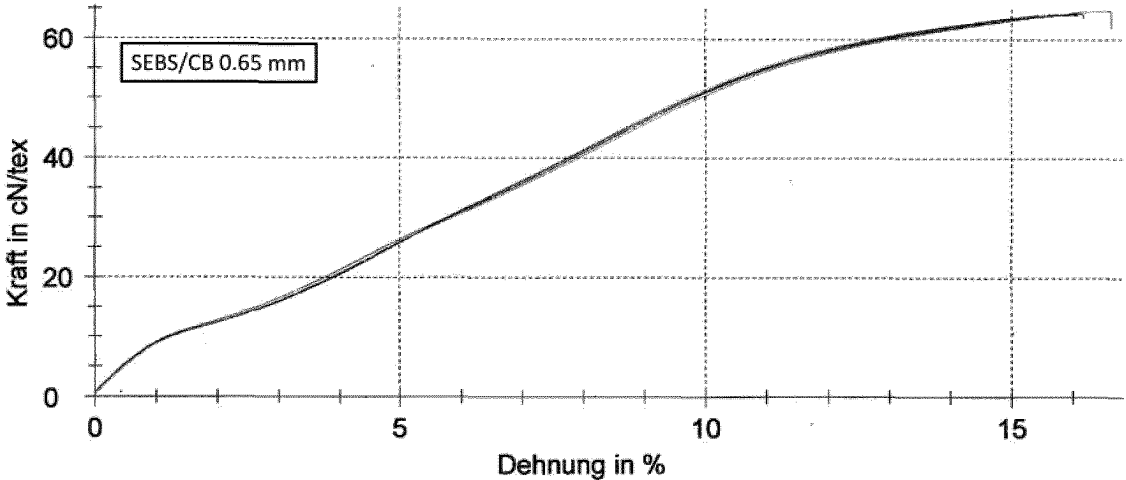
40

45

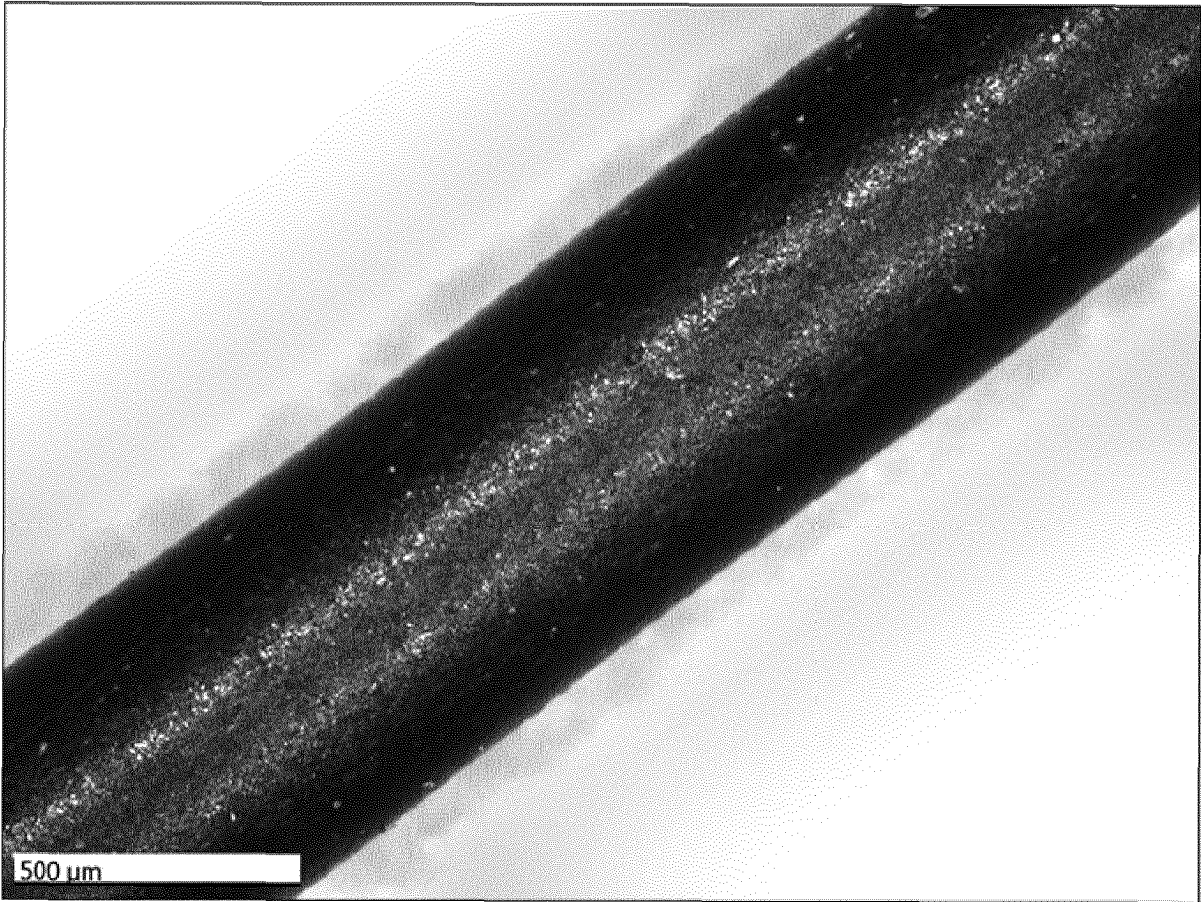
50

55

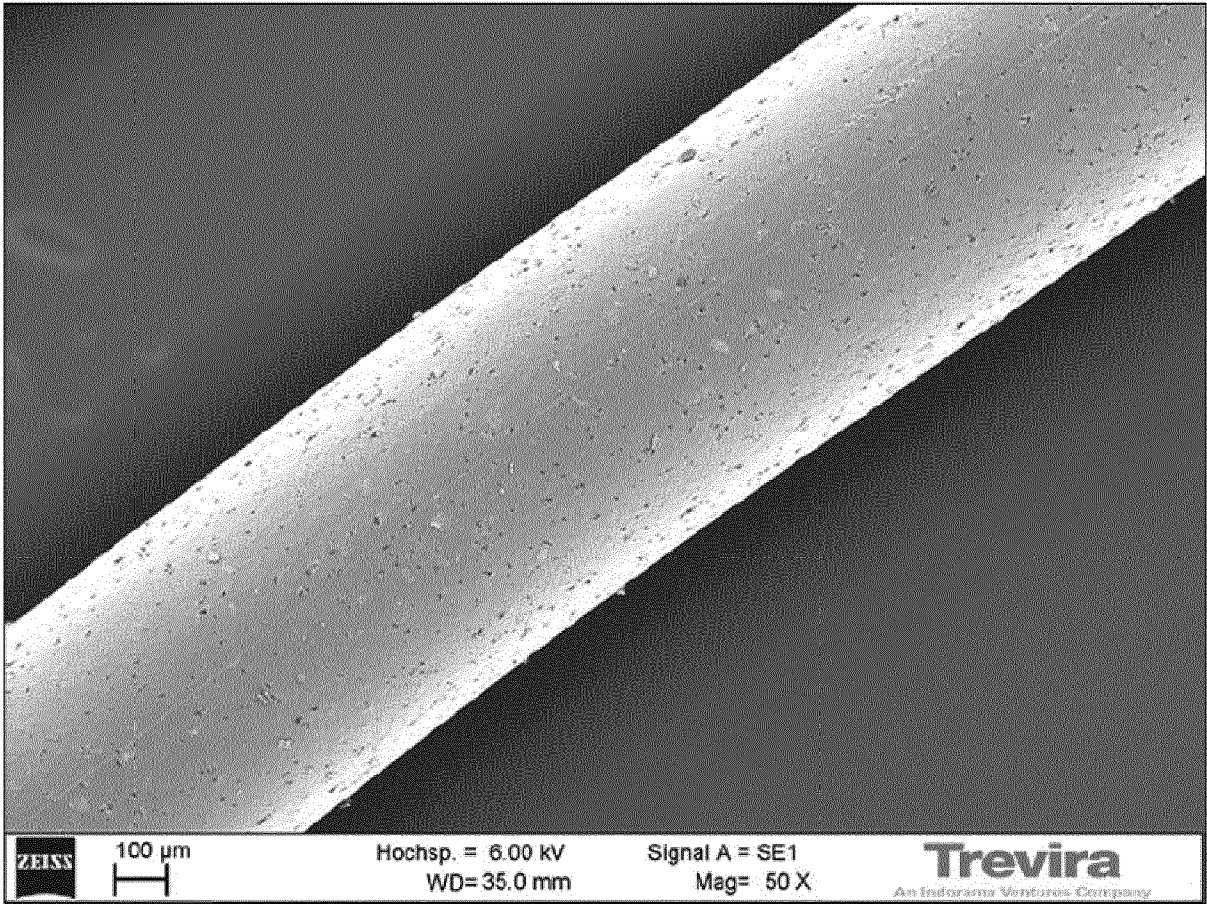
Figur 1



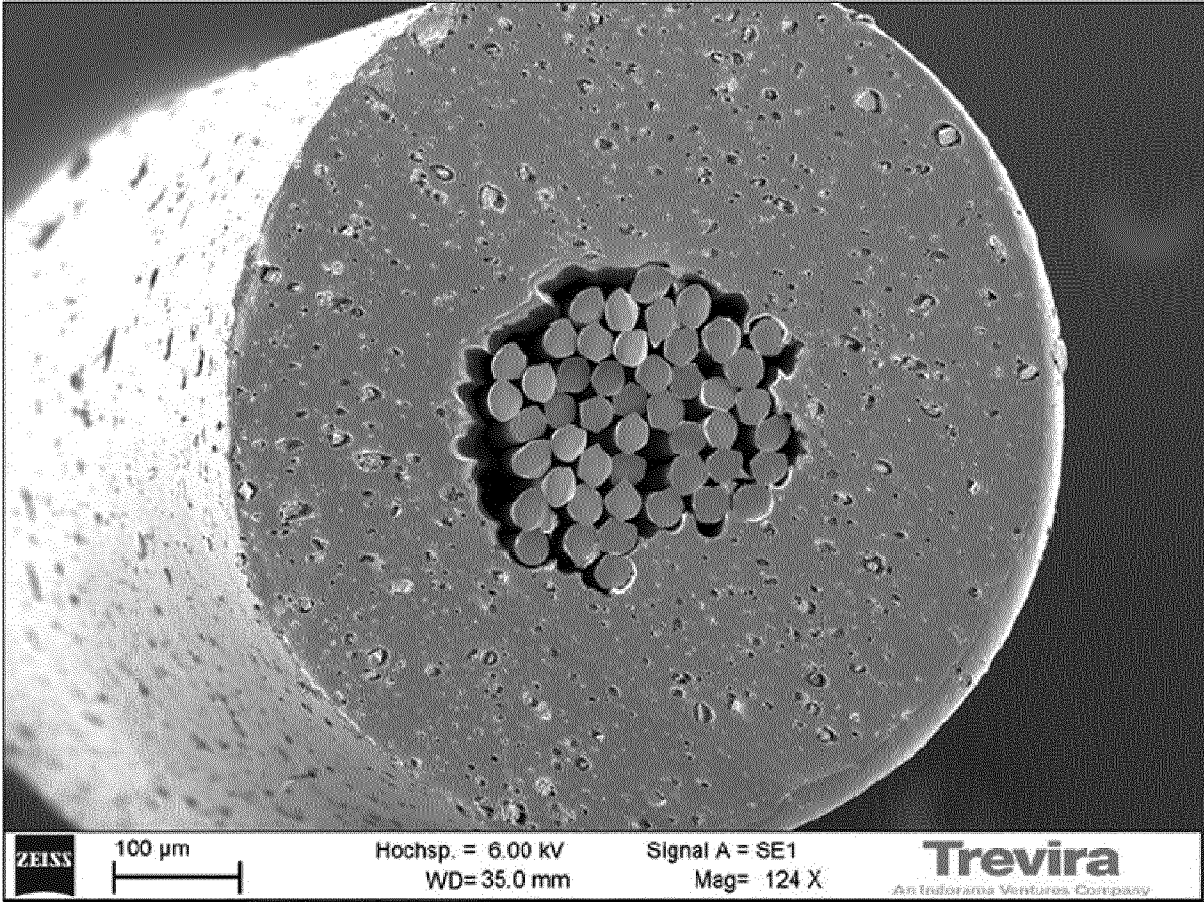
Figur 2



Figur 3



Figur 4



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1559815 A [0002] [0005]
- EP 3502327 A [0002]
- US 3586597 A [0002]
- JP 2006161190 A [0002]
- EP 0173221 A [0032]
- US 6228492 A [0066]
- US 6528572 A [0066]
- US 2003158323 A [0066]
- US 6621970 A [0066]
- CN 1431342 A [0066]
- US 2003236588 A [0066]
- US 5840425 A [0066]
- US 6099960 A [0067]
- US 6280697 A [0067]
- US 2002172639 A [0067]
- US 2003102222 A [0067]
- US 2002113335 A [0067]
- US 2003102444 A [0067]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **BOGNER**. Dissertation. Institut für Textil, 2002 [0097]
- **BEATE KRAUSE ; REGINE BOLDT ; LIANE HÄUßLER ; PETRA PÖTSCHKE**. Ultralow percolation threshold in polyamide 6.6 / MWCNT composites. *Composites Science and Technology*, 2015, vol. 114, 119-125 [0108]