



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 693 32 795 T2** 2004.02.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 590 159 B1**

(51) Int Cl.⁷: **B29C 55/12**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **693 32 795.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP93/00485**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **93 908 096.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 93/020999**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.04.1993**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **28.10.1993**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.04.1994**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.03.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.02.2004**

(30) Unionspriorität:

9665592	16.04.1992	JP
15501592	15.06.1992	JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

Teijin Ltd., Osaka, JP

(72) Erfinder:

ETCHU, Masami, Yokohama-shi, Kanagawa 227, JP; HOSOI, Masahiro, Nerima-ku, Tokyo 177, JP; NISHIYAMA, Masanori, Sagamihara-shi, Kanagawa 229, JP; SAEKI, Yasuhiro, Sagamihara-shi, Kanagawa 229, JP; HAMANO, Hisashi, Sagamihara-shi, Kanagawa 228, JP

(74) Vertreter:

Flügel Preissner Kastel, 81929 München

(54) Bezeichnung: **BIAXIAL ORIENTIERTE POLYESTERFOLIE**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine biaxial orientierte Polyesterfolie und ihre Verwendung zur elektrischen Isolation. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine biaxial orientierte Polyesterfolie, die eine ausgezeichnete Beständigkeiten gegenüber einer Schädigung durch trockene Wärme und einer Schädigung durch feuchte Wärme aufweist, und ihre Verwendung zur elektrischen Isolation.

Stand der Technik

[0002] Da sie eine hohe Festigkeit, ein hohes Elastizitätsmodul und eine hohe Wärmebeständigkeit aufweist, wird eine biaxial orientierte Polyethylen-2,6-naphthalendicarboxylat-Folie in verschiedenen Anwendungen, wie als Basisfolie für ein Magnetaufzeichnungsmedium, als dünne dielektrische Folie für einen Kondensator, als Membran für äußerst kleine Lautsprecher, elektrisches Isolationsmaterial und dergleichen verwendet.

[0003] Im allgemeinen weist eine Polyesterfolie, die durch eine biaxial orientierte Polyethylenterephthalatfolie und eine biaxial orientierte Polyethylen-2,6-naphthalendicarboxylat-Folie verkörpert wird, eine Hydrolysierbarkeit auf. Wenn sie Beispiel unter einer Bedingung angeordnet wird, in der Wasserdampf vorhanden ist, verliert die Folie im Verlauf der Zeit ihre Flexibilität, da leicht eine Spaltung der Molekülkette im Polyester stattfindet, und wenn sie für eine lange Zeitspanne Wasserdampf ausgesetzt wird, unterliegt sie einer Schädigung, so daß sie pulverförmig wird. Selbst wenn die Folie in milderer Bedingungen angeordnet wird, d. h. in einer Atmosphäre, in der eine sehr kleine Menge Feuchtigkeit bei verhältnismäßig hohen Temperaturen vorhanden ist, findet die obige Schädigungsreaktion statt, was zu einer Schädigung der Folie nach einer langen Zeitspanne führt.

[0004] Wenn eine Polyesterfolie zum Beispiel zur elektrischen Isolation verwendet wird, wird angenommen, daß die Spaltung der Molekülkette, die durch Hydrolyse verursacht wird, bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (160°C oder darunter) stattfinden, während die Neubildung einer höheren Struktur, z. B. Orientierung und Kristallinität, vorherrschend bei hohen Temperaturen (170°C oder darüber) stattfinden. Und bei den Polyesterfolien zum dauerhaften Gebrauch bei Temperaturen bis zu etwa 160 °C ist das wichtige Problem, dem man sich zuwenden muß, nicht die Neubildung einer Mikrostruktur bei hohen Temperaturen, sondern vielmehr die Schädigung mechanischer Eigenschaften und elektrischer Isolationseigenschaft, die durch die Spaltung der Molekülkette verursacht wird, der durch Hydrolyse verursacht wird.

[0005] Es ist erforderlich, daß biaxial orientierte Polyesterfolien, die zur elektrischen Isolation verwendet werden, Eigenschaften aufweisen müssen, die im allgemeinen die folgenden Anforderungen erfüllen: (1) selbst wenn sie über eine lange Zeitspanne hohen Temperaturen ausgesetzt sind, verschlechtern sie sich weder in ihren mechanischen Eigenschaften, so daß sie brüchig werden, noch verschlechtern sie sich in ihrer Isolationsleistung, so daß sie eine niedrigere Durchschlageigenschaften aufweisen, (2) sie verursachen keine Delaminierung (interlaminares Abblättern) während des Gebrauchs, und (3) die Menge der Stoffe mit niedrigem Molekulargewicht (Oligomere) an der Folieoberfläche oder innerhalb der Folie ist klein.

[0006] Um eine verbesserte Beständigkeit gegen eine Wärmeschädigung zu erzielen oder um einen niedrigen Oligomergehalt zu senken, ist ein Verfahren einer Erhöhung des Dehnungsverhältnisses effektiv, um die molekulare Orientierung zu verbessern, und dieses Verfahren wird tatsächlich verwendet. Dieses Verfahren erzeugt jedoch ein neues Problem, daß die Verbesserung der Ebenenorientierung dazu führt, daß eine Delaminierung der Folie hervorgerufen wird, was folglich einer Erhöhung des Dehnungsverhältnisses eine Einschränkung auferlegt.

[0007] Um das Auftreten einer Delaminierung zu verhindern, gibt es ein Verfahren einer Senkung der Ebenenorientierung, die das Gegenteil des obigen ist. Dieses Verfahren ruft im Gegensatz zum obigen eine Abnahme der Beständigkeit gegen eine Wärmeschädigung und eine Zunahme der Menge der erzeugten Oligomere hervor.

[0008] Folglich gibt es verschiedene zu lösende Probleme bei der Herstellung einer Folie zur elektrischen Isolation, die gleichzeitig die grundlegenden Eigenschaften erfüllt, die in der Anwendung erforderlich sind.

[0009] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine biaxial orientierte Polyesterfolie bereitzustellen.

[0010] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine biaxial orientierte Polyesterfolie bereitzustellen, die ausgezeichnete Beständigkeiten gegenüber einer Schädigung durch trockene Wärme und eine Schädigung durch feuchte Wärme aufweist.

[0011] Noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine biaxial orientierte Polyesterfolie bereitzustellen, die keine Delaminierung verursacht und fast kein Oligomer enthält.

[0012] Noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Folie zur elektrischen Isolation bereitzustellen, für die die obige biaxial orientierte Polyesterfolie der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

[0013] Andere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung

deutlich.

[0014] Die obigen Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung können zunächst durch eine biaxial orientierte Polyesterfolie gelöst werden, wie im Anspruch 1 definiert.

[0015] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Polyester kann Zusatzstoffe, zum Beispiel einen Stabilisator, ein Färbemittel oder ein Antistatikum enthalten. Insbesondere wird es bevorzugt, dem Polyester eine Vielzahl von inerten festen feinen Teilchen hinzuzufügen, um die Folienoberfläche rau genug zu machen, um eine verbesserte Gleiteigenschaft zu erzielen. Bevorzugte Beispiele der inerten festen feinen Teilchen sind (1) Siliziumdioxid (einschließlich Hydraten, Silikasand, Quarz, usw.); (2) Aluminiumoxid; (3) Silikate, die jeweils 30 Gew.-% oder mehr einer SiO_2 -Komponente [zum Beispiel ein amorphes oder kristallines Tonmineral, Alumino-silikat (einschließlich gebranntem Material und Hydrat), Chrysotil und Flugasche] enthalten; (4) Oxide von Mg, Zn, Zr und Ti; (5) Sulfate von Ca und Ba; (6) Phosphate von Li, Na und Ca (einschließlich Monowasserstoffsalze und Diwasserstoffsalze); (7) Benzoate von Li, Na und K; (8) Terephthalate von Ca, Ba, Zn und Mn; (9) Titanate von Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Pb, Sr, Mn, Fe, Co und Ni; (10) Chromate von Ba und Pb; (11) Kohlenstoff (zum Beispiel Ruß und Graphit); (12) Glas (zum Beispiel Glasmehl und Glasperlen); (13) Karbonate von Ca und Mg; (14) Fluorit; und (15) ZnS. Bevorzugtere Beispiele sind Siliziumdioxid, Kieselsäureanhydrid, wasserhaltige Kieselsäure, Aluminiumoxid, Aluminiumsilikat (einschließlich gebranntem Material, einem Hydrat usw.), Monolithiumphosphat, Trilithiumphosphat, Kalziumphosphat, Bariumsulfat, Titanoxide, Lithiumbenzoat, Doppelsalze dieser Verbindungen (einschließlich Hydrate), Glasmehl, Ton (einschließlich Kaolin, Bentonit, Terra abla, usw.), Talk und Kalziumkarbonat. Besonders bevorzugte Beispiele sind Siliziumdioxid, Titanoxid und Kalziumkarbonat. Die inerten festen feinen Teilchen weisen vorzugsweise einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,3 bis 3 μm auf und werden vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% verwendet.

[0016] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Polyester weist endständiges Carboxyl in einer Menge von vorzugsweise 40 Grammäquivalent/ 10^6 g oder weniger, bevorzugter 35 Grammäquivalent/ 10^6 g oder weniger auf.

[0017] Ferner wird es in dem in der vorliegenden Erfindung verwendeten Polyester bevorzugt, daß der Gehalt an Oligomeren klein ist, und wenn es zu einer Folie verarbeitet wird, ist es zum Beispiel 2,0 mg/m^2 Folie oder weniger.

[0018] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Polyester kann im allgemeinen durch ein bekanntes Verfahren gemäß dem Schmelzpolymerisationsverfahren hergestellt werden. Es kann zum Beispiel hergestellt werden, indem 2,6-Naphthalendikarbonsäure, 2,7-Naphthalendikarbonsäure und Ethylenglykol in vorgegebenen Mengen gemischt werden, die Mischung unter Normaldruck oder unter einem ausgeübten Druck einer direkten Veresterung unterzogen wird, und ferner eine Schmelzpolykondensation unter reduziertem Druck durchgeführt wird. In diesem Fall können Zusatzstoffe, wie ein Katalysator und dergleichen verwendet werden, falls erforderlich.

[0019] Die biaxial orientierte Polyesterfolie der vorliegenden Erfindung kann zum Beispiel hergestellt werden, indem ein ausreichend getrocknetes Polyester einer Schmelzextrusion bei einer Temperatur unterzogen wird, die vom Schmelzpunkt bis zum (Schmelzpunkt + 70)°C reicht, das Extrudat auf einer Gießtrommel schnell abgekühlt wird, um eine ungedehnte Folie zu erhalten, die ungedehnte Folie einer aufeinanderfolgenden oder gleichzeitigen biaxialen Dehnung und dann einer Wärmeaushärtung unterzogen wird. Die bevorzugte biaxiale Dehnung ist eine aufeinanderfolgende biaxiale Dehnung, und es wird bevorzugt, die ungedehnte Folie bei 130 bis 170°C um das 2,5 bis 5,7-fache in die Längsrichtung zu dehnen, sie dann bei 130 bis 150°C um das 2,5 bis 5,7-fache in die Querrichtung mit einer Spannmaschine zu dehnen, und sie danach bei 190 bis 250°C unter Zug oder eingeschränkter Schrumpfung thermisch zu härten. Die Zeit der Wärmeaushärtung beträgt vorzugsweise 10 bis 30 Sekunden. Ebenfalls vorzugsweise werden die Bedingungen der Dehnung in die Längsrichtung und die Querrichtung so ausgewählt, daß die erhaltene biaxial orientierte Polyesterfolie in die beiden Richtungen fast dieselben Eigenschaften aufweist. Im Fall einer gleichzeitigen biaxialen Dehnung können die obigen Dehnungstemperaturen, Dehnungsverhältnisse, Wärmeaushärtungstemperatur, usw. ebenfalls angewendet werden.

[0020] Die biaxial gedehnte Folie kann, falls erforderlich, einer erneuten Dehnung in die Längsrichtung und/oder die Querrichtung unterzogen werden; das heißt, es können ein dreistufiges Dehnungsverfahren oder ein vierstufiges Dehnungsverfahren angewendet werden. Das vierstufige Dehnungsverfahren kann vorzugsweise durch Dehnung einer ungedehnten Folie um das 1,8 bis 2,8-fache in die Längsrichtung bei 130 bis 150°C, dann durch Dehnung der resultierenden Folie um das 3,5 bis 5-fache in die Querrichtung unter Verwendung einer Spannmaschine und eine anschließende Wärmeaushärtung (Zwischenwärmeaushärtung) bei 140 bis 170°C für 10 bis 30 Sekunden durchgeführt werden. Anschließend wird die resultierende gedehnte Folie bei 150 bis 180°C um das 1,5 bis 3,0-fache in die Längsrichtung erneut gedehnt, dann bei 150 bis 190°C um das 1,2 bis 2,4-fache in die Querrichtung unter Verwendung einer Spannmaschine erneut gedehnt, mit einer anschließenden Wärmeaushärtung unter Zug bei 190 bis 250°C für 10 bis 30 Sekunden.

[0021] Um eine Folie zu erhalten, die keine Delaminierung verursacht, ist es auch möglich, die obige wärmegehärtete Folie einer Wärmebehandlung bei einer höheren Temperatur zu unterziehen. Wenn eine biaxial ori-

enterte Folie mit niedriger Wärmeschrumpfung erwünscht ist, kann ein bekanntes thermisches Entspannungsbehandlungsverfahren oder dergleichen angewendet werden.

[0022] Die biaxial orientierte Polyesterfolie der vorliegenden Erfindung weist eine Beständigkeit gegenüber einer Schädigung durch trockene Wärme (eine Zeit, in der 50% der Bruchfestigkeit beibehalten werden) bei 200°C von mindestens 2000 Stunden, vorzugsweise von mindestens 2100 Stunden auf.

[0023] Wenn die Dauer der Beständigkeit gegenüber einer Schädigung durch trockene Wärme kleiner als 2000 Stunden ist, führt dies dazu, daß bei verhältnismäßig hohen Temperaturen eine Neubildung einer Mikrostruktur stattfindet, und eine solche Folie ist zum Beispiel zur elektrischen Isolation ungeeignet.

[0024] Die biaxial orientierte Polyesterfolie der vorliegenden Erfindung weist eine Beständigkeit gegenüber einer Schädigung durch feuchte Wärme (eine Zeit, in der 50% der Bruchdehnung beibehalten werden) bei 130°C von mindestens 100 Stunden, vorzugsweise von mindestens 110 Stunden auf. Wenn die Dauer der Beständigkeit gegenüber einer Schädigung durch feuchte Wärme kleiner als 100 Stunden ist, wird eine solche Folie unerwünschterweise in ihren mechanischen Eigenschaften und ihrer elektrischen Isolationseigenschaft bedeutend verschlechtert, wenn sie in einer Umgebung angeordnet wird, in der Wasserdampf vorhanden ist.

[0025] Die biaxial orientierte Polyesterfolie der vorliegenden Erfindung weist eine Dichte im Bereich von 1,355 bis 1,370 g/cm³, vorzugsweise 1,356 bis 1,365 g/cm³ auf.

[0026] Die biaxial orientierte Polyesterfolie der vorliegenden Erfindung kann eine Dicke im Bereich von zum Beispiel 12 bis 400 µm aufweisen. Sie weist eine Dicke im Bereich von vorzugsweise 40 bis 350 µm, bevorzugter 40 bis 250 µm auf.

[0027] Wie oben beschrieben, weist die biaxial orientierte Polyesterfolie der vorliegenden Erfindung eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber einer Schädigung durch trockene Wärme und eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber einer Delaminierung auf und enthält eine kleine Menge von Oligomeren, und wird daher insbesondere vorzugsweise als eine elektrisch isolierende Folie verwendet.

[0028] Folglich wird erfindungsgemäß eine isolierende Folie, die die biaxial orientierte Polyesterfolie der vorliegenden Erfindung aufweist, und die Verwendung der vorliegenden biaxial orientierten Polyesterfolie zur elektrischen Isolation bereitgestellt.

[0029] Die biaxial orientierte Polyesterfolie der vorliegenden Erfindung ist zum Beispiel als ein Isolationsmaterial für einen Motor, ein dielektrisches Material für einen Kondensator, ein Substrat für eine flexible gedruckte Schaltung und eine Folie für einen Membranschalter nützlich. Die vorliegende biaxial orientierte Polyesterfolie, die in der Lage ist, der Verwendung in einer Atmosphäre mit verhältnismäßig hohem Feuchtigkeitsgehalt standzuhalten, ist über die Nützlichkeit als eine elektrisch isolierende Folie hinaus, zum Beispiel auch als eine Folie für eine transparente Elektrode, eine Folie zur Absorption einer elektromagnetischen Welle (z. B. eine Folie, die als ein Überwachungsfenster eines Mikrowellenofens verwendet wird) und eine Reflexionsfolie nützlich.

[0030] Die vorliegende Erfindung wird im folgenden weiter durch Beispiele beschrieben. In der vorliegenden Erfindung wurden verschiedene Eigenschaften gemessen und werden wie folgt definiert.

(1) Beständigkeit gegenüber einer Schädigung durch feuchte Wärme

[0031] Wasser wird auf dem Boden eines Druckgefäßes angeordnet, das eine Kapazität von 3 Litern aufweist. Eine Folienprobe wird im Druckgefäß, ohne daß eine Belastung auf die Folienprobe ausgeübt wird, in einer solchen Weise aufgehängt, daß die Folienprobe nicht in Wasser eingetaucht wird. Das Innere des Druckgefäßes wird auf 130°C erwärmt, für eine gegebene Zeitspanne auf dieser Temperatur gehalten, und auf Raumtemperatur abgekühlt, wonach die Folienprobe entnommen wird. Die so erhaltene Probe wird auf Bruchdehnung gemessen, und es wird durch Extrapolation eine Zeit bestimmt, in der die Bruchdehnung auf 50% des Anfangswerts reduziert wird. Die Zeit wird als die Beständigkeit gegenüber einer Schädigung durch feuchte Wärme der verwendeten Folienprobe genommen.

[0032] Die Bruchdehnung wird durch das folgende Verfahren bestimmt.

[0033] Eine Folienprobe, die in eine rechteckige Form geschnitten wird, die eine Größe von 10 mm (Breite) und 150 mm (Länge) aufweist, wird unter Verwendung eines Instron-Zugprüfers unter den Bedingungen eines Abstandes zwischen den Spannfüßern von 100 mm und einer Zuggeschwindigkeit = 10 mm/min gezogen. Unter Verwendung der ursprünglichen Länge (L₀) und der Länge beim Bruch (L) wird die Bruchdehnung der Probe aus der folgenden Gleichung bestimmt.

$$[(L - L_0)/L_0] \times 100(\%)$$

(2) Beständigkeit gegenüber einer Schädigung durch trockene Wärme

[0034] Eine Folienprobe, die in eine rechteckige Form geschnitten wird, die eine Größe von 10 mm (Breite) und etwa 200 mm (Länge) aufweist, wird in einem Luftofen, der auf 200°C gehalten wird, für eine gegebene

Zeitspanne aufbewahrt, um es zuzulassen, daß die Folienprobe eine Wärmeschädigung durchmacht, und dann wird die Folienprobe entnommen. Die so erhaltene Folienprobe wird auf ihre mechanische Eigenschaft (Bruchfestigkeit und Bruchdehnung) gemessen, und es wird durch Extrapolation ein Zeit bestimmt, in der die Bruchfestigkeit auf 50% des Anfangswerts reduziert wird. Die Zeit wird als die Beständigkeit gegenüber einer Schädigung durch trockene Wärme der verwendeten Folienprobe genommen.

(3) Menge der extrahierten Oligomere

[0035] Eine Folie (38 mm × 38 mm) wurde für 1 Stunde bei 25°C in 20 cm³ Chloroform getaucht und dann entnommen. Die Menge an Oligomeren in dem sich ergebenden Chloroform wurde aus der Extinktion bei einer Meßwellenlänge von 240 nm bestimmt. Die Korrelation zwischen der Oligomerkonzentration und der Extinktion wurde im voraus in der Form einer Eichkurve hergestellt.

[0036] Bei der Messung der Extinktion wurde UV-3101 PC (ein automatisch aufzeichnendes Spektrophotometer für UV, sichtbar, nahes Infrarot, von Shimadzu Corp hergestellt) verwendet.

(4) Delaminierung

[0037] 100 Durchgangslöcher wurden mit einer Nadel einer Nähmaschine für Taschen, die durch The New Long Manufacturing Co. hergestellt wird, bei Raumtemperatur in einer Folie hergestellt. Wenn die Folie keine Delaminierung bewirkte, waren die Durchgangslöcher fein und wiesen Durchmesser auf, die nahezu gleich der Größe der Nadel waren. Wenn jedoch die Folie eine Delaminierung bewirkte, zerbrachen die Abschnitte, die die Durchgangslöcher umgaben, in die Foliendickenrichtung in Schichten, die die beschädigten Abschnitte größer machten. Die Fläche der beschädigten Abschnitte, die die Durchgangslöcher enthielten, wurde gemessen, um sie als das Kriterium für den Delaminierungsgrad der verwendeten Folie zu verwenden.

[0038] Wenn die Fläche „gleich“ bis „kleiner als das 1,5-fache“ der Fläche der Durchgangslöcher war, wurde die Delaminierung der verwendeten Folie als Qualität 1 bewertet; wenn die Fläche „das 1,5-fache“ bis „kleiner als das 2,0-fache“ war, wurde die Delaminierung als Qualität 2 bewertet; und wenn die Fläche „das 2,0-fache oder mehr“ war, wurde die Delaminierung als Qualität 3 bewertet.

(5) Grenzviskositätszahl

[0039] 0,3 g einer Probe wurden unter Erwärmung in 25 ml o-Chlorophenol bei 150°C für 30 Minuten aufgelöst. Die resultierende Lösung wurde auf die Lösungsviskosität bei 35°C hin gemessen, um die Grenzviskositätszahl der verwendeten Probe zu erhalten.

(6) Menge des endständigen Carboxyls

[0040] 180 mg einer Probe wurden unter Erwärmung in einem aus p-Xylol/m-Kresol gemischten Lösungsmittel (Volumenverhältnis: 2/3) in einer Stickstoffatmosphäre gelöst. Die Lösung wurde durch Titration mit CH₃ONa (0,02 Mol/l in einer CH₃OH-Lösung) unter Verwendung von Bromphenol-Blau als Indikator neutralisiert. Wenn die zur Neutralisierung erforderliche Menge der CH₃ONa-Lösung X (ml) ist und die Menge der CH₃ONa-Lösung, die zur Neutralisierung derselben gemischten Lösung erforderlich ist, die keine Probe enthält, jedoch derselben Behandlung unterworfen ist, B (ml) ist, kann die Menge des endständigen Carboxyls (COOH) in der verwendeten Probe unter Verwendung der folgenden Gleichung berechnet werden.

[0041] $[(X - B)(0,02 \times f)/(10^3 \times 0,18)] \times 10^6 = (\text{COOH})$ (Grammäquivalent/l) (f: Faktor von CH₃ONa 0,02 Mol/l)

Beispiele

Beispiel 1

[0042] Ein modifiziertes Polyethylen-2,6-naphthalendicarboxylat, in dem eine 2,7-Naphthalendikarbonsäure-Komponente in einer Proportion von 0,5 Mol-% kopolymerisiert wurde, und das als Schmiermittel 0,02 Gew.-% feine Kalziumkarbonat-Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,6 µm und 0,3 Gew.-% feine Silika-Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 µm enthielt, wurde bei 170°C getrocknet, dann einer Schmelzextrusion bei 295°C unterworfen, und auf einer Gießtrommel schnell abgekühlt, die auf 60°C gehalten wurde, um zu erstarren, wodurch eine ungedehnte Folie erhalten wurde.

[0043] Die ungedehnte Folie wurde durch Heizwalzen erwärmt, und dann unter Verwendung eines Infrarotheizers auf 130°C erwärmt, um die Folie um das 4-fache in die Längsrichtung zu dehnen. Die resultierende Folie wurde unter Verwendung einer Spannmaschine in die Querrichtung bei 148°C weiter um das 4,3-fache gedehnt, gefolgt von einer Wärmebehandlung bei 220°C für 30 Sekunden, wodurch eine biaxial orientierte Po-

lyesterfolie mit einer Dicke von 50 µm hergestellt wurde.

[0044] Die Eigenschaften der biaxial orientierten Polyesterfolie werden in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiele 2 bis 5

[0045] Die modifizierten Polyethylen-2,6-naphthalendicarboxylate mit den in Tabelle 1 gezeigten Zusammensetzungen (die jeweils feine Teilchen derselben Arten und Mengen wie im Beispiel 1 enthielten) wurden derselben Prozedur wie im Beispiel 1 unterzogen, um ungedehnte Folien zu erhalten. Die ungedehnten Folien wurden gedehnt und unter den Bedingungen wärmebehandelt, die in Tabelle 1 gezeigt werden, um biaxial orientierte Polyesterfolien zu erhalten. Die Eigenschaften der biaxial orientierten Polyesterfolien werden Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

		Beispiel				
		1	2	3	4	5
Anteil der kopolymerisierten Naphthalendikarbonsäure (Mol-%)	2,7	0,50	2,0	0,5	5,0	0,5
Menge des endständigen Carboxyls (Grammäquivalent/10 ⁶ g)		25	30	25	35	25
Dehnungsbedingungen	1. Stufe: Längsdehnungsverhältnis	4,0	4,85	2,0	3,5	4,85
	2. Stufe: Querdehnungsverhältnis	4,3	5,20	4,0	3,6	5,20
	Zwischen-Wärmeaushärtungstemperatur (°C)	-	-	160	-	-
	3. Stufe: Längsdehnungsverhältnis	-	-	3,0	-	-
	4. Stufe: Querdehnungsverhältnis	-	-	1,7	-	-
	Wärmeaushärtungstemperatur (°C)	220	220	230	230	225
Folieneigenschaften	Foliengrenzviskositätszahl	0,70	0,70	0,70	0,70	0,85
	Foliendichte (g/cm ³)	1,358	1,357	1,358	1,358	1,358
	Menge der extrahierten Oligomere (mg/m ²)	1,7	1,7	1,4	1,7	1,5
	Delaminierung (Qualität)	2	1	1	1	1
	Beständigkeit gegenüber einer Schädigung durch trockene Wärme (h)	2200	2500	2200	2400	2200
	Beständigkeit gegenüber einer Schädigung durch feuchte Wärme (h)	110	120	130	130	130

Vergleichsbeispiele 1 bis 6

[0046] Die Polyester, die in Tabelle 2 gezeigten Zusammensetzungen aufwiesen (die jeweils feine Teilchen derselben Arten und Mengen wie im Beispiel 1 enthielten) wurden derselben Prozedur wie im in Beispiel 1 unterzogen, um ungedehnte Folien zu erhalten. Die ungedehnten Folien wurden gedehnt und unter den Bedingungen wärmebehandelt, die in Tabelle 2 gezeigt werden, um biaxial orientierte Polyesterfolien zu erhalten. Die Eigenschaften der biaxial orientierten Polyesterfolien werden in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

		Vergleichsbeispiel					
		1	2	3	4	5	6
Anteil der kopolymerisierten Naphthalendikarbonsäure (Mol-%)	2,7-0	0	0	0,1	7,0	0,5	0
Menge des endständigen Carboxyls (Grammäquivalent/10 ⁶ g)		20	20	25	45	25	20
Dehnungsbedingungen	1. Stufe: Längsdehnungsverhältnis	3,5	4,0	3,5	3,5	3,5	4,0
	2. Stufe: Querdehnungsverhältnis	3,6	4,3	3,6	3,6	3,6	4,3
	Zwischen-Wärmeaushärtungstemperatur (°C)	-	-	-	-	-	-
	3. Stufe: Längsdehnungsverhältnis	-	-	-	-	-	-
	4. Stufe: Querdehnungsverhältnis	-	-	-	-	-	-
	Wärmeaushärtungstemperatur (°C)	230	220	230	230	230	220
Folieneigenschaften	Foliengrenzviskositätszahl	0,60	0,45	0,60	0,70	0,60	0,70
	Foliendichte (g/cm ³)	1,358	1,350	1,356	1,358	1,356	1,358
	Menge der extrahierten Oligomere (mg/m ²)	1,7	2,2	1,7	2,0	1,7	1,5
	Delaminierung (Qualität)	3	3	3	1	3	3
	Beständigkeit gegenüber einer Schädigung durch trockene Wärme (h)	2000	1500	2000	1800	2000	2200
	Beständigkeit gegenüber einer Schädigung durch feuchte Wärme (h)	80	70	80	80	80	110

Patentansprüche

1. Biaxial orientierte Polyesterfolie, die aufweist:

- (A) Polyester, das aus 99,5 bis 95 Mol-% Ethylen-2,6-naphthalendicarboxylat und 0,5 bis 5 Mol-% Ethylen-2,7-Naphthalendicarboxylat besteht, und
- (B) (a) eine Beständigkeit gegenüber einer Schädigung durch trockene Wärme bei 200°C (eine Zeit, in der 50% der Bruchfestigkeit beibehalten wird) von mindestens 2000 Stunden,
- (b) eine Beständigkeit gegenüber einer Schädigung durch feuchte Wärme bei 130°C (eine Zeit, in der 50% der Bruchdehnung beibehalten wird) von mindestens 100 Stunden,

(c) eine Dichte von 1,355 bis 1,370 g/cm³ und

(d) eine bei 35°C in o-Chlorphenol gemessene Grenzviskositätszahl von 0,64 bis 0,85 hat.

2. Biaxal orientierte Polyesterfolie nach Anspruch 1, wobei die Menge von endständigen Carboxyl im Polyester 40 Grammäquivalent/10⁶ g oder weniger beträgt.

3. Biaxal orientierte Polyesterfolie nach Anspruch 1, wobei die Menge von Oligomeren im Polyester 2,0 mg/m² Folie oder weniger beträgt.

4. Biaxal orientierte Polyesterfolie nach Anspruch 1, die eine Foliendicke von 12 bis 400 µm aufweist.

5. Elektrisch isolierende Folie, die die biaxal orientierte Polyesterfolie nach Anspruch 1 aufweist.

6. Verwendung der biaxal orientierten Polyesterfolie nach Anspruch 1 zur elektrischen Isolation.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen