

WO 2010/091960 A1

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum**  
Internationales Büro

**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum**  
**19. August 2010 (19.08.2010)**

**(51) Internationale Patentklassifikation:**  
*C08G 63/00* (2006.01)    *C08G 63/64* (2006.01)  
*C08G 63/195* (2006.01)    *C08G 64/00* (2006.01)

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2010/050984

**(22) Internationales Anmeldedatum:**  
28. Januar 2010 (28.01.2010)

**(25) Einreichungssprache:** Deutsch

**(26) Veröffentlichungssprache:** Deutsch

**(30) Angaben zur Priorität:**  
10 2009 008 323.5  
10. Februar 2009 (10.02.2009) DE

**(71) Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): TESA SE [DE/DE]; Quickbornstraße 24, 20253 Hamburg (DE).

**(72) Erfinder; und**  
**(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):** METZLER, Kerstin [DE/DE]; Sasstrasse 10, 22767 Hamburg (DE). MÜSSIG, Bernhard [DE/DE]; Eddelsener Weg 31, 21218 Seevetal (DE). VIRUS, Frank [DE/DE]; Saarlandstr. 5, 22303 Hamburg (DE).

**(74) Gemeinsamer Vertreter:** TESA SE; Quickbornstraße 24, 20253 Hamburg (DE).

**(81) Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

**(84) Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

---

**(54) Title:** FILMS AND MEMBRANES FOR ACOUSTIC SIGNAL CONVERTER

**(54) Bezeichnung :** FOLIEN UND MEMBRANEN FÜR AKUSTISCHE SIGNALWANDLER

(II)

**(57) Abstract:** The invention relates to films and membranes produced therefrom for acoustic signal converters made of a polyester comprising the structural unit of the formula (I), wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> represent independently preferred hydrogen and R<sup>3</sup> either corresponds to the formula (II) or is preferably a carboxyl group. The film according to the invention can be produced by a thermoplastic method or preferably as a solvent cast film. It is preferably deep-drawn to a membrane for acoustic signal converters such as microphones or loudspeakers.

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Folien und daraus hergestellte Membranen für akustische Signalwandler aus einem Polyester enthaltend

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*



**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

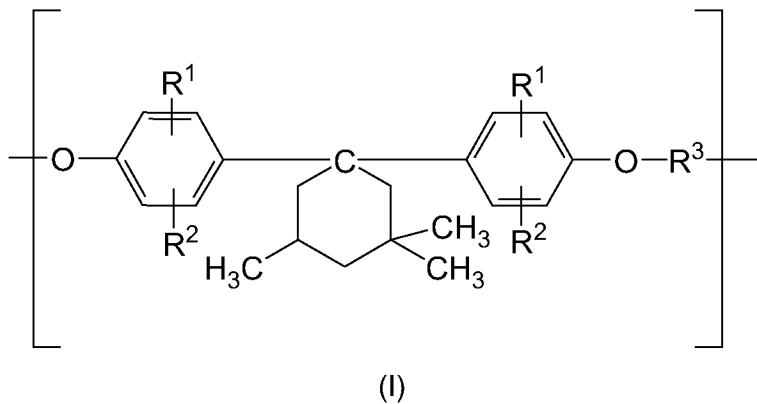
---

die Struktureinheit der Formel (I) wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig bevorzugt Wasserstoff darstellen und R<sup>3</sup> entweder der Formel (II) entspricht oder bevorzugt eine Carbonylgruppe ist. Die erfindungsgemäße Folie kann durch thermoplastische Verfahren oder bevorzugt als Lösungsmittelgießfolie hergestellt sein. Sie wird vorzugsweise zu einer Membran für akustische Signalwandler wie Mikrofon oder Lautsprecher tiefgezogen.

5

**Beschreibung****Folien und Membranen für akustische Signalwandler**

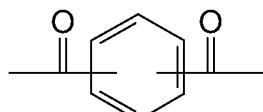
- 10 Die Erfindung betrifft Folien und daraus hergestellte Membranen für akustische Signalwandler aus einem Polyester enthaltend die Struktureinheit der Formel (I):



15

wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Halogen, C1-C8-Alkyl, C5-C6-Cycloalkyl, C6-C10-Aryl, C7-C12-Aralkyl oder bevorzugt Wasserstoff darstellen und R<sup>3</sup> entweder der nachfolgenden Formel (A) entspricht oder bevorzugt eine Carbonylgruppe ist.

20



Die erfindungsgemäße Folie kann durch thermoplastische Verfahren oder bevorzugt als Lösungsmittelgießfolie hergestellt sein. Sie wird vorzugsweise zu einer Membran für akustische Signalwandler wie Mikrofon oder Lautsprecher tiefgezogen. Für die Herstellung von kleinen Membranen mit einem Durchmesser von bis zu ca. 10 cm für akustische Signalwandler zum Einsatz in mobilen Geräten wie Mikrofonen,

Mobiltelefonen, Laptops, Personal Digital Assistants (PDA's), Kopfhörern oder als Signalgeber zum Beispiel im Automobil werden bislang verstreckte Polyesterfolien (PET, PEN) und für hochwertige Anwendungen Folien aus Bisphenol-A-Polycarbonat (PC) verwendet. Der Aufbau solcher Membranen aus PC wird in der JP 2002044781 A und  
5 der JP 11205894 A beschrieben.

Um die schwingende Masse der Membranen zu reduzieren, eine exakte Ausbildung von Prägestrukturen beim Tiefziehen zu gewährleisten und eine weitere Miniaturisierung zu ermöglichen sollen die Membranen möglichst dünn sein. Folien aus den genannten  
10 Kunststoffen sind mechanisch sehr widerstandsfähig, haben aber den Nachteil, dass sie bei der Verwendung als Lautsprechermembranen einen "metallischen" Klang erzeugen oder sich für die Ausbildung komplizierter Prägestrukturen nicht ausreichend verformen lassen, weil die Orientierung durch den Extrusionsprozess zu anisotropem Schrumpf führt. Als Folge davon werden akustische Signale, insbesondere Musik- und/oder  
15 Sprachsignale, bei der Wandlung in elektrische Signale und umgekehrt nachteilig verändert. Die Herstellung von kleinen Mikrofon- und Lautsprechermembranen für die zuvor genannten Anwendungsbereiche erfolgt üblicherweise im Tiefziehverfahren. Hierbei wird die Folie zum Erweichen vor dem Tiefziehen beispielsweise durch Bestrahlung mit Infrarotlicht aufgeheizt. Eine gleichmäßige Erwärmung und daraus  
20 resultierend eine gleichmäßige Erweichung besonders dünner Folien vor dem Tiefziehprozess ist wegen anisotropen Schrumpfs technisch umso schwerer beherrschbar je stärker anisotrop die Folie ist. Folien aus extrudiertem Bisphenol-A-Polycarbonat, gerektem Polyethylennaphthalat (PEN) oder Polyethylenterephthalat (PET) neigen zu anisotropen Verformungen und vor allem die versteckten Folien zu  
25 starkem Schrumpf. Die Herstellung von Gießfolien ist wegen der fehlenden Löslichkeit von Polyestern aber nicht möglich. Polyethersulfone (PES), Polyetherimide (PEI), Polyester des Bisphenol A mit Iso- und/oder Terephthalsäure oder Kohlensäure (das ist Bisphenol A-Polycarbonat) sind nur in sehr umweltschädlichen und giftigen Lösungsmitteln wie Methylenechlorid oder Chlorbenzol löslich. Daher ist nicht nur die  
30 Herstellung von Membranen aus solchen Polymeren im Gießfolienprozess nachteilig, sondern die Membranen enthalten nach ihrer Herstellung noch Reste solcher Lösungsmittel. Die erfindungsgemäßen Membranen können durch thermoplastische Verfahren wie Extrusion oder Kalandrieren hergestellt sein. In einer Ausgestaltung als Kalanderfolie ist die erfindungsgemäße Membran weniger anisotrop als in einer  
35 Ausgestaltung als Extrusionsfolie. Aus diesem Grund wird das Kalanderverfahren dem

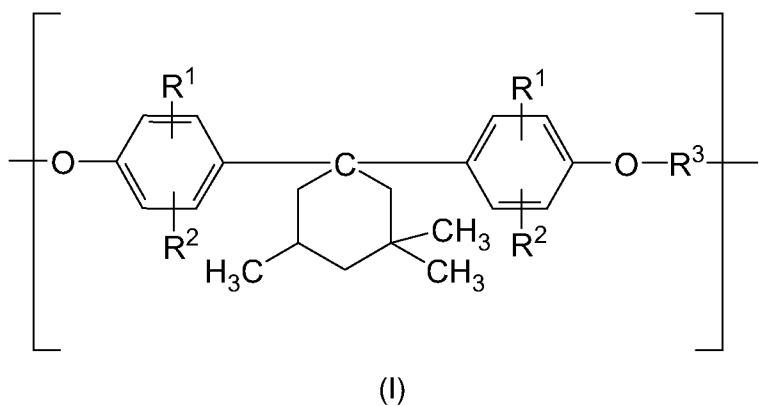
Extrusionsverfahren bevorzugt. Besonders bevorzugt ist das Gießfolienverfahren, bei dem das Polymer in einem Lösungsmittel gelöst, dann auf einer Bahn aus Metall, einem beschichtetem Papier oder einer Folie ausgestrichen und anschließend getrocknet wird.

5 Dieses Verfahren erzeugt nicht nur vorteilhafterweise eine isotrope Membran, sondern es gelingt auch diese viel dünner herzustellen, als dies mit einem thermoplastischen Verfahren möglich ist, also zum Beispiel im Dickenbereich von 5 bis 20 µm, was wie oben ausgeführt vorteilhaft ist. Auch aus diesem Grund bestand die Aufgabe darin, ein Polymer für eine solche Membran zu finden, welches in einem weniger schädlichem Lösungsmittel löslich ist als ein halogenhaltiges Lösungsmittel. Weitere wichtige  
10 Anforderung an Membranen für akustische Anwendungen sind Tiefziehbarkeit, hoher E-Modul, gute Wasserbeständigkeit und eine hohe Temperaturbeständigkeit. Letztere lässt sich durch die Glastemperatur, Vicat-Erweichungstemperatur (ISO 306 bei 50 N und 120 K/h) oder Formbeständigkeitstemperatur HDT Af (ISO 75-1, -2 bei 1,8 MPa) charakterisieren. Die Dicke der Folie für die Membran wird nach DIN 53370 bestimmt.

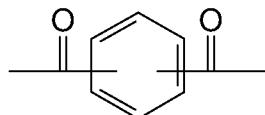
15

Aufgabe der Erfindung war es Folien für die Herstellung von Membranen für akustische Anwendungen bereitzustellen, welche einen hohen E-Modul und eine hohe Temperaturbeständigkeit aufweisen und möglichst auch aus einem Polymer bestehen, welches in einem halogenfreien Lösungsmittel löslich ist. Diese Membranen sollen  
20 darüber hinaus eine gute Sprachverständlichkeit und die Wiedergabe von Musik in guter Qualität und ausreichender Lautstärke ermöglichen und eine hohe mechanische Stabilität bei hoher Temperatur aufweisen.

Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass Membranen aus speziellen Folien deutlich bessere akustische Eigenschaften aufweisen als Membranen, die aus extrudierten Bisphenol-A-Polycarbonat- oder Polyesterfolien hergestellt wurden. Derartige spezielle Folien sind solche, insbesondere aus dem Gießfolienprozess, aus einem Polyester enthaltend die Struktureinheit der Formel (I)



wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Halogen, C1-C8-Alkyl, C5-C6-Cycloalkyl, C6-5 C10-Aryl, C7-C12-Aralkyl oder bevorzugt Wasserstoff darstellen und R<sup>3</sup> entweder der nachfolgenden Formel (A) entspricht oder bevorzugt eine Carbonylgruppe ist.

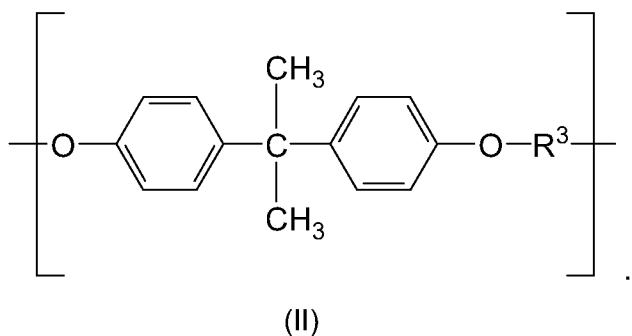


(A)

10

Auch gegenüber Bisphenol-A-Polycarbonat aus dem Gießfolienprozess ergeben sich deutliche Vorteile. Durch Verwendung eines speziellen Bisphenols, wie aus Formel (I) ersichtlich, kann ein aromatischer Polyester mit einer Löslichkeit in halogenfreien Lösungsmitteln erreicht werden. Übliches Polycarbonat aus Bisphenol-A (PC) oder 15 aromatische Polyester (AP) aus Tere- und Isophthalsäure und Bisphenol-A sind aufgrund ihrer ungünstigeren Eigenschaften nicht erfindungsgemäß.

Neben der Struktureinheit (I) kann eine weitere Struktureinheit enthalten sein. Bevorzugt enthält der Polyester die Struktureinheit (I) und die Struktureinheit mit der Formel (II):



20

Während PC und AP basierend auf Bisphenol A in Methylenchlorid oder Chlorbenzol gelöst werden müssen, sind die erfindungsgemäßen Polyester zum Beispiel in Aceton, Toluol und Tetrahydrofuran löslich, sofern der Anteil der Struktureinheit (I) bezogen auf die Struktureinheiten (I) und (II) mindestens 60 Gewichts-% beträgt. Ein kleiner Anteil an

5 Bisphenol A vermeidet Sprödigkeit der Folie. Daher enthält die Membran vorzugsweise ein Polyester mit 60 bis 90 Gewichts-%, besonders bevorzugt 65 bis 85 Gewichts-%, der Struktureinheit (I) und 10 bis 40 Gewichts-%, besonders bevorzugt 15 bis 35 Gewichts-%, der Struktureinheit (II). Die gute Löslichkeit in halogenfreien Lösungsmitteln erlaubt es daher schrumpffreie und isotrope Folien für tiefgezogene Membranen herzustellen und  
10 gleichzeitig besonders dünne Membranen zu erzeugen. Beide Vorteile wirken sich positiv auf die akustischen Eigenschaften aus. Der erfindungsgemäße Polyester welcher in erfindungsgemäßen Folie beziehungsweise Membran enthalten ist, weist vorzugsweise einen Biegemodul von mindestens 2350 MPa und/oder vorzugsweise eine Streckspannung von mindesten 75 MPa auf. Die Formbeständigkeitstemperatur HDT Af  
15 des Polyesters beträgt vorzugsweise mindestens 173°C besonders bevorzugt mindestens 180°C und/oder die Vicat-Erweichungstemperatur vorzugsweise mindesten 203°C.

Die verbesserte Temperaturbeständigkeit gegenüber Polycarbonat aus Bisphenol-A (PC)  
20 oder aromatische Polyester (AP) aus Tere- und Isophthalsäure und Bisphenol-A führt auch zu einer höheren Temperaturbeständigkeit der Membranen. Das bedeutet, dass der akustische Signalwandler weniger dazu neigt sich in der Wärme zu verziehen (Rückverformung der tiefgezogenen Struktur). Überraschenderweise ist auch die Lebensdauer unter Normalbedingungen erhöht. Vermutlich neigen die  
25 erfindungsgemäßen Membranen weniger zum „Ausleieren“ was die Klangqualität verschlechtert. Möglicherweise liegt dies an den besseren mechanischen Eigenschaften wie Biegmodul oder Streckspannung. Dünnerne Membranen weisen geringere Festigkeit und Widerstand gegen Verformung auf als dickere, was bei den erfindungsgemäßen Membranen durch den höheren Biegmodul kompensiert werden kann. Aromatische  
30 Polyester aus Tere- und Isophthalsäure und Bisphenol-A zeigen Kristallisationsneigung, daher bilden sich in Lösungen Aggregate. Diese führen zu immer weiter steigenden Viskositäten und damit zu Abweichungen im Beschichtungsprozess, was zu einer instabilen Folienqualität führt. Durch Zugabe von Tensiden lässt sich das Problem eingrenzen, handelt sich aber als Nachteile eine schlechtere Verklebbbarkeit und  
35 Feuchtigkeitsempfindlichkeit ein. Überraschenderweise sind Lösungen des

erfindungsgemäßen Polyesters stabil. Der erfindungsgemäße Polyester vereint die Vorteile von PC (Viskositätsstabilität) und AP (Modul und Temperaturbeständigkeit).

|                 | Glastemperatur [°C] | Formbeständigkeits-temperatur [°C] | Vicat-Erweichungs-temperatur [°C] |
|-----------------|---------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| erfindungsgemäß | bis 239             | 173-187                            | 203-218                           |
| PC              | 135                 | 123-130                            | 138-145                           |
| AP              | 188                 | 174                                | 195                               |

|                 | Biegemodul [MPa] | Streckspannung [MPa] | Viskositätsstabilität von Lösungen |
|-----------------|------------------|----------------------|------------------------------------|
| erfindungsgemäß | 2400             | 76-78                | ja                                 |
| PC              | 2300             | 61-67                | ja                                 |
| AP              | 2100             | 69                   | nein                               |

5

Polymere wie sie in den erfindungsgemäßen Membranen enthalten sind, zeichnen sich durch hohe Transparenz, Temperaturbeständigkeit, Brechungsindex und Zähigkeit aus und wurden bislang ausschließlich für optische Anwendungen wie Automobilampengehäuse oder Leuchtenabdeckungen in Haushaltsgeräten und in der Medizintechnik wie

10 Spritzenaufsätze oder sterilisierbare transparente Gefäße verwendet. Diese Produkte werden bisher ausschließlich durch thermoplastische Verarbeitung und nicht durch einen Lösungsmittelprozess wie Gießfolientechnik hergestellt.

Weiterhin wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Membranen einen hohen

15 Dämpfungsfaktor und weitgehend lineare akustische Eigenschaften über einen großen Frequenz- und Lautstärkebereich aufweisen und sich deshalb gerade für akustische Anwendungen nutzen lassen. Sie weisen ein hervorragendes Ein- und Ausschwingverhalten und ein gleichmäßiges Schwingungsverhalten über einen großen Frequenz- und Lautstärkebereich auf und ermöglichen eine gute Sprachverständlichkeit.

20 Wegen ihrer ausgezeichneten Dämpfungseigenschaften („internal loss“) eignen sich die erfindungsgemäßen Membranen besonders gut für die Herstellung von tiefgezogenen Membranen als Schallwandler für akustische Anwendungen, vorzugsweise als Mikrofon- und/oder Lautsprechermembranen. Sie weisen weniger „metallischen“ Klang auf als bekannte Membranen aus anderen Polymeren. Sie eignen sich besonders bei hohen

25 Anforderungen an Sprachverständlichkeit, wie beispielsweise beim Einsatz als Mikrofon-

und Lautsprechermembran in Mikrofonkapseln, Mobiltelefonen, Freisprechanlagen, Funkgeräten, Hörgeräten, Kopfhörern, Kleinradios, Computern und PDAs oder als Signalgeber.

- 5 Für das Tiefziehen der Folie zur Membran muss diese erwärmt werden. Vorzugsweise erfolgt die Erwärmung durch einen Infrarotstrahler. Daher enthält die Folie vorzugsweise einen Farbstoff, ein Pigment oder einen IR-Absorber. Beispiele hierfür sind organische Farbstoffe wie CAS-Nr. 4702-90-3, Russ wie Toner oder IR-Absorber wie SDA 7257 (H.W. Sands Corp.), Vanadyl-5,14,23,32-tetraphenyl-2,3-naphthalocyanin, Kupfer(II)-
- 10 ITO 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxy-29H,31H-phthalocyanin und ITO (Indium-Zinn-Oxid, z.B. ITO mit mehr als 94 % Indiumoxid von Fa. Nanogate). Vorzugsweise ist in der Folie ein Additiv enthalten welches im Bereich von 0,75 bis 4,0 µm besonders bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 2,0 µm eine Absorption aufweist.
- 15 Die fertig geformten Membranen können anschließend mittels eines mechanischen Verfahrens, beispielsweise mit einem Messer oder einer Stanze, oder berührungslos, beispielsweise mit Hilfe eines Wasserstrahls oder eines Lasers, aus der Folie ausgeschnitten werden. Vorzugsweise werden die geformten Membranen ausgestanzt oder mit einem Laser geschnitten. Anschließend können die Membranen am äußeren Umfang mit einem Trägerring aus Kunststoff oder Metall und mit einer Spule mit Anschlusskontakten verbunden und als Mikrofon- oder Lautsprechermembran zusammen mit einem Permanentmagneten in entsprechende Vorrichtungen zur Umwandlung oder Erzeugung akustischer Signale eingebaut werden.
- 20
- 25 Vorzugsweise enthält die Folie zur Vermeidung von Staubablagerungen auch ein Antistatikum wie Glycerinmonostearat, Cetyltrimethylammoniumbromid oder ein nichtionisches oder anionisches Tensid.

Weitere Additive sind solche, wie sie üblicherweise zur Herstellung von Folien eingesetzt werden, wie zum Beispiel Antioxidantien, Gleit-, Lichtschutz- oder Hydrolyseschutzmittel.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Gießfolien werden die Lösungen, welche vorzugsweise einen Festgehalt von 10 bis 40 %, besonders bevorzugt 15 bis 25 %, aufweisen, zum Beispiel mit einem Gießkopf, einer Düse, einem Rakel, einem Tiefdruckzylinder auf einen Träger aufgebracht und ein- oder mehrstufig getrocknet. Die

erfindungsgemäße Folie kann anschließend abgezogen werden. In einer anderen Ausführung werden vor dem Abziehen weitere Schichten wie zum Beispiel Lack, Kaschierkleber oder Klebeband aufgebracht. Als Träger eignen sich zum Beispiel Walzen und Endlosbänder aus Metall, silikonisierte Papiere oder Folien und vorzugsweise nicht 5 silikonisierte biaxial verstreckte Polypropylen- und Polyesterfolien, besonders bevorzugt aus Polyethylenterephthalat. Die Verwendung einer solchen biaxial verstreckten Polypropylen- oder Polyesterfolie ergibt ein störungsfreies Beschichtungsbild und die Haftung der erfindungsgemäßen Folie auf diesem Trägermaterial ist hoch genug, dass die erfindungsgemäße Folie für weitere Arbeitsschritte oder Transport/Lagerung verstärkt 10 ist. Zudem ist die Haftung auch nicht zu hoch, so dass sich die Folie zu gewünschtem Zeitpunkt problemlos ablösen lässt. Die Folie schützt die erfindungsgemäße Folie auch vor Verschmutzung und mechanischer Beschädigung. Die Folie ist vorzugsweise mindestens einseitig matt damit sie sich leichter auf- und abwickeln lässt. Die Mattierung kann durch eine matte Oberfläche des Trägers oder den Zusatz eines Mattierungsmittels 15 (z.B. Kugeln aus Polyolefin) zur Gießlösung erreicht werden.

Dickere Folien (ab 20, insbesondere ab 40 µm) können einfacher durch Extrusion wie im Flachfolienverfahren oder Kalanderverfahren hergestellt werden. Vorzugsweise wird die Folie vor der Aufwicklung auf einer Anzahl von Temperwalzen entschrumpft, um 20 Spannungen und Anisotropie der Eigenschaften zu beseitigen. Entschrumpfung ist auch durch Lagerung der Folie in einem Ofen zu erreichen. In diesem Fall sollte die Folie vorher mit einem Trennpapier, einer Trennfolie oder einer anderen Folie eingedeckt werden um Verblocken zu vermeiden.

25 Folgende Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie beschränken zu wollen.

### Beispiel 1

30

Verwendet wird ein Polyester mit 69 Gewichts-% Strukturelement (I) und 31 Gewichts-% Strukturelement (II).

Eigenschaften:

Vicat-Erweichungstemperatur 203°C (ISO 306, 50 N, 120 K/min), Biegemodul 2400 MPa 35 (ISO 178, 2mm/min), Streckspannung 76 MPa (ISO 527-1 und -2, 50 mm/min),

Streckdehnung 6,9 % (ISO 527-1 und -2, 50 mm/min), Schmelze-Massefließrate 8 g/10 min (MVR, ISO 1133, 330 °C, 2,16 kg), Formbeständigkeitstemperatur HDT, Af 173 °C (ISO 75-1 und -2, 1,8 MPa).

- 5    100 g dieses Polyesters, werden bei Raumtemperatur unter Rühren in 400 g trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Weiterhin werden 0,01 g Glycerinmonostearat und 0,001 g Kupfer(II)-1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxy-29H,31H-phthalocyanin zugefügt. Die Lösung wird auf eine 23 µm starke biaxial verstreckte Folie aus Polyethylenterephthalat mit einem Streichbalken („knife over roll“) beschichtet und anschließend getrocknet. Auf die  
10 10 µm dicke Polymerschicht wird das Klebeband tesa 4389 (12 µm Polyesterfolie, beidseitig mit je 9 g/m<sup>2</sup> einer Lösungsmittelacrylathafklebemasse beschichtet und einseitig mit einem Liner abgedeckt) kaschiert. Dieser Verbund wird auf der klebenden Seite mit einer weiteren erfindungsgemäßigen Polymerschicht aufkaschiert so dass sich folgender Aufbau ergibt:  
15    • Polyethylenterephthalat 23 µm  
      • erfindungsgemäße Polyesterfolie 10 µm  
      • Acrylatmasse 8 µm  
      • Polyethylenterephthalat 12 µm  
      • Acrylatmasse 8 µm  
20    • erfindungsgemäß Polyesterfolie 10 µm

Vor dem Tiefziehen und Ausstanzen wird die 23 µm dicke Polyesterfolie auskaschiert.

### Beispiel 2

25

Verwendet wird ein Polyester mit 83 Gewichts-% Strukturelement (I) und 17 Gewichts-% Strukturelement (II).

Eigenschaften:

30    Vicat-Erweichungstemperatur 218 °C, Biegemodul 2400 MPa, Streckspannung 78 MPa, Streckdehnung 6,9 %, Schmelze-Massefließrate 5 g/10 min, Formbeständigkeits-temperatur HDT, Af 187 °C.

Das Polymer wird mit 0,05 Gewichts-% eine Farbbatches (Russ in Standard-Polycarbonat) versetzt und auf einer Flachfolienanlage zu einer Folie mit einer Dicke von

25 µm verarbeitet (Düsenteratur 280 °C, Chillrolltemperatur 150 °C). Die Folie wird anschließend bei 150 °C entschrumpft.

5

### Vergleichsbeispiel 1

Verwendet wird ein Polycarbonat mit folgenden Eigenschaften:

Vicat-Erweichungstemperatur 145 °C, Biegemodul 2300 MPa, Streckspannung 66 MPa, Streckdehnung 6,1 %, Schmelze-Massefließrate 11 g/10 min (ISO 1133, 300 °C, 1,2 kg),

10 Formbeständigkeitstemperatur HDT, Af 125 °C

Es wird in Methylenechlorid gelöst und ohne Zusatz weiterer Additive analog Beispiel 1 zu einer 10 µm dicken Folie und dann zu dem Verbund mit Klebeband verarbeitet.

15

### Vergleichsbeispiel 2

Das Polycarbonat aus Vergleichsbeispiel 1 wird ohne Zusatz eines Farbbatches auf einer

20 Flachfolienanlage zu einer Folie mit einer Dicke von 25 µm verarbeitet (Düsenteratur 260 °C, Chillrolltemperatur 130 °C) und nicht entschrumpft.

### Vergleichsbeispiel 3

25 Verwendet wird ein Polyester des Bisphenol A mit gleichen Anteilen an Iso- und Terephthalsäure mit folgenden Eigenschaften:

Vicat-Erweichungstemperatur von 195 °C, Biegemodul 2100 MPa, Streckspannung 69 MPa, Streckdehnung 60 %, Formbeständigkeitstemperatur HDT, Af 175 °C.

30 Er wird in Methylenechlorid gelöst und analog Beispiel 1 zu einer 10 µm dicken Folie und dann zu dem Verbund mit Klebeband verarbeitet. Die Foliendicke bleibt während der Fertigung wegen ansteigender Lösungsviskosität nicht konstant.

35

### **Beurteilung der hergestellten Folien**

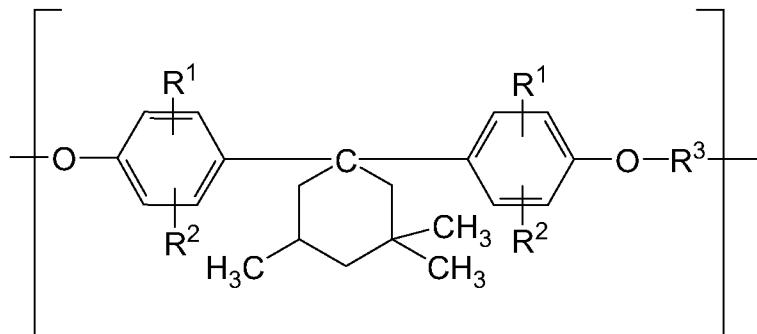
Die Folien mit Ausnahme derjenigen von Beispiel 1 sind an der Oberfläche schnell durch Staub verunreinigt. Die Folien werden durch einen Infrarotstrahler erwärmt. Die Folien aus Beispiel 1 und 2 heizen schnell auf und bei denen aus den Vergleichsbeispielen musste mit Warmluft nachgeholfen werden, um eine ausreichend hohe Temperatur für das Tiefziehen zu erzielen. Die fertig geformten Membranen werden mit einer Stanze auf 13 mm Durchmesser ausgeschnitten und am äußeren Umfang mit dem Trägerring und mit einer Spule mit Anschlusskontakten verbunden. Zusammen mit Permanentmagneten werden so Lautsprecher hergestellt. Diese werden in Anlehnung an DIN ETS 300019 einem Lebensdauertest unterzogen. Die Lautsprecher werden unter Belastung verschiedenen Tests wie beispielsweise mehrfaches Durchlaufen von Temperaturzyklen (-40°C bis 85°C) bei hoher Luftfeuchtigkeit oder Dauerbelastung bei 85°C unterzogen. Jeder Lautsprecher wird unter einer elektrischen Belastung mit „Pink Noise“ bei der Nennleistung des Lautsprechers über 500 Stunden belastet. Zu Beginn und Ende der 500 Stunden wird die Klangqualität subjektiv beurteilt:

1 sehr gut, 2 mit Einschränkungen, 3 nicht bestanden.

| Klangqualität der Membran aus | 0 Stunden | 500 Stunden |
|-------------------------------|-----------|-------------|
| Beispiel 1                    | 1         | 1           |
| Beispiel 2                    | 1         | 1           |
| Vergleichsbeispiel 1          | 1         | 3           |
| Vergleichsbeispiel 2          | 2         | 3           |
| Vergleichsbeispiel 3          | 1         | 1           |

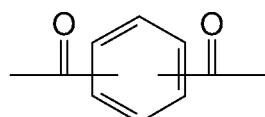
### Patentansprüche

5        1. Folie aus Polyester, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester eine Struktureinheit der Formel (I) enthält,



(I)

wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Halogen, C1-C8-Alkyl, C5-C6-Cycloalkyl, C6-C10-Aryl, C7-C12-Aralkyl oder bevorzugt Wasserstoff darstellen und R<sup>3</sup> entweder der Formel (A) entspricht oder bevorzugt eine Carbonylgruppe ist



(A)

15

2. Folie aus Polyester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Farbstoff, ein Pigment, einen IR-Absorber oder ein Antistatikum enthält.

20

3. Verfahren zur Herstellung einer Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester in einem Lösungsmittel vorzugsweise einem halogenfreien gelöst wird und als Gießfolie auf einem Träger, vorzugsweise einer verstreckten Polyesterfolie, zu einer Gießfolie verarbeitet wird.

25

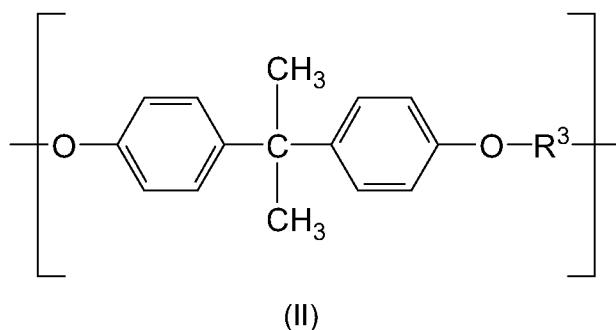
4. Verfahren zur Herstellung einer Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester im Extrusions- oder Kalanderverfahren zu einer Folie verarbeitet und vorzugsweise anschließend durch Wärmeeinwirkung

entschrumpft wird.

5. Tiefgezogene Membran für akustische Signalwandler dadurch gekennzeichnet, dass die Membran aus einer Folie gemäß Anspruch 1 oder 2 hergestellt ist.

5

6. Tiefgezogene Membran für akustische Signalwandler nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran aus einer Folie gemäß Anspruch 1 oder 2 hergestellt ist die Folie ein Polyester mit Struktureinheit (I) und Struktureinheit (II) enthält



7. Tiefgezogene Membran für akustische Signalwandler nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester 60 bis 90 Gewichts-%, vorzugsweise 65 bis 85 Gewichts-%, der Struktureinheit (I) und 10 bis 40 Gewichts-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gewichts-%, der Struktureinheit (II) enthält.

15

8. Tiefgezogene Membran für akustische Signalwandler nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester einen Biegemodul von mindestens 2350 MPa und/oder einer Streckspannung von mindestens 75 MPa aufweist.

20

9. Tiefgezogene Membran für akustische Signalwandler nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyester eine Formbeständigkeitstemperatur HDT Af von mindestens 173°C, vorzugsweise mindestens 180°C, und/oder eine Vicat-Erweichungstemperatur von mindestens 203°C aufweist.

25

10. Verwendung tiefgezogener Membranen nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Mikrofonkapseln, Mobiltelefonen, Freisprechanlagen, Funkgeräten, Hörgeräten, Kopfhörern, Kleinradios, Computern, PDAs und/oder Signalgebern.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/050984

|  |  |  |
|--|--|--|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>   |  |  |
| INV. C08G63/00 C08G63/195 C08G63/64 C08G64/00<br>ADD.  |  |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>  |  |  |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br><b>C08G</b>   |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  |  |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)<br><b>EP0-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data</b>   |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |  |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.  |
| X  | JP 2000 147202 A (MITSUBISHI CHEM CORP)<br>26 May 2000 (2000-05-26)<br>page 2; claims 1-19   | 1-10   |
| Y  | page 13, paragraph 74; table 3<br>page 18, paragraph 99<br>page 18, paragraph 102<br>-----   | 1-10   |
| X  | JP 7 216076 A (TEIJIN CHEMICALS LTD)<br>15 August 1995 (1995-08-15)<br>page 4, paragraph 20; example 4   | 1-10   |
| Y  | page 4, paragraph 23<br>-----  | 1-10   |
| X  | EP 1 457 792 A1 (TEIJIN LTD [JP])<br>15 September 2004 (2004-09-15)<br>page 25; example 10; table 5<br>page 30; claims 9,10; table 7<br>-----<br>-/- | 1-10   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.   |  | <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. |
| <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> |  |  |
| Date of the actual completion of the international search  | Date of mailing of the international search report   |  |
| 30 July 2010   | 05/08/2010   |  |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   | Authorized officer<br><br><b>Jung, Andreas</b>   |  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|   |
|---|
| International application No<br>PCT/EP2010/050984 |
|---|

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | US 5 847 332 A (FARAONE ALEXANDER [US])<br>8 December 1998 (1998-12-08)<br>cited in the application<br>the whole document<br>-----                         | 1-10                  |
| A         | EP 0 362 646 A2 (BAYER AG [DE])<br>11 April 1990 (1990-04-11)<br>the whole document<br>-----   | 1-10                  |
| A         | WO 2004/003062 A1 (LOFO HIGH TECH FILM<br>GMBH [DE]; NICK JUERGEN [DE]; SIEMANN<br>ULRICH [DE]) 8 January 2004 (2004-01-08)<br>the whole document<br>----- | 1-10                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

|   |  |
|---|--|
| International application No<br>PCT/EP2010/050984 |  |
|---|--|

| Patent document cited in search report |    | Publication date | Patent family member(s) |               | Publication date |
|--|----|------------------|-------------------------|---------------|------------------|
| JP 2000147202                          | A  | 26-05-2000       | NONE                    |               |                  |
| JP 7216076                             | A  | 15-08-1995       | JP                      | 3431255 B2    | 28-07-2003       |
| EP 1457792                             | A1 | 15-09-2004       | NONE                    |               |                  |
| US 5847332                             | A  | 08-12-1998       | CA                      | 2253530 A1    | 10-05-1999       |
|  |    |                  | EP                      | 0915637 A2    | 12-05-1999       |
|  |    |                  | JP                      | 11205894 A    | 30-07-1999       |
|  |    |                  | MX                      | PA98009033 A  | 06-09-2004       |
| EP 0362646                             | A2 | 11-04-1990       | BR                      | 8905072 A     | 08-05-1990       |
|  |    |                  | CA                      | 1340125 C     | 10-11-1998       |
|  |    |                  | DK                      | 491589 A      | 07-04-1990       |
|  |    |                  | ES                      | 2032641 T3    | 16-02-1993       |
|  |    |                  | FI                      | 894698 A      | 07-04-1990       |
|  |    |                  | GR                      | 3004746 T3    | 28-04-1993       |
|  |    |                  | JP                      | 2166156 A     | 26-06-1990       |
|  |    |                  | JP                      | 2749663 B2    | 13-05-1998       |
|  |    |                  | MX                      | 170145 B      | 09-08-1993       |
|  |    |                  | TR                      | 25602 A       | 15-04-1993       |
|  |    |                  | US                      | 5104723 A     | 14-04-1992       |
| WO 2004003062                          | A1 | 08-01-2004       | AU                      | 2003250864 A1 | 19-01-2004       |
|  |    |                  | CA                      | 2486253 A1    | 08-01-2004       |
|  |    |                  | CN                      | 1665865 A     | 07-09-2005       |
|  |    |                  | HK                      | 1079805 A1    | 28-09-2007       |
|  |    |                  | JP                      | 2005531731 T  | 20-10-2005       |
|  |    |                  | KR                      | 20050039756 A | 29-04-2005       |
|  |    |                  | US                      | 2005221106 A1 | 06-10-2005       |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/050984

| <b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>  |   |   |           |
|--|---|---|-----------|
| INV. C08G63/00   | C08G63/195  | C08G63/64   | C08G64/00 |
| ADD.   |   |   |           |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC  |   |   |           |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>  |   |   |           |
| Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )<br><b>C08G</b>  |   |   |           |
| Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen  |   |   |           |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)<br><b>EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data</b>  |   |   |           |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>   |   |   |           |
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr.                                    |           |
| X  | JP 2000 147202 A (MITSUBISHI CHEM CORP)<br>26. Mai 2000 (2000-05-26)  | 1-10  |           |
| Y  | Seite 2; Ansprüche 1-19<br>Seite 13, Absatz 74; Tabelle 3<br>Seite 18, Absatz 99<br>Seite 18, Absatz 102  | 1-10  |           |
| X  | JP 7 216076 A (TEIJIN CHEMICALS LTD)<br>15. August 1995 (1995-08-15)  | 1-10  |           |
| Y  | Seite 4, Absatz 20; Beispiel 4<br>Seite 4, Absatz 23  | 1-10  |           |
| X  | EP 1 457 792 A1 (TEIJIN LTD [JP])<br>15. September 2004 (2004-09-15)<br>Seite 25; Beispiel 10; Tabelle 5<br>Seite 30; Ansprüche 9,10; Tabelle 7 | 1-10  |           |
|  | -/-   |   |           |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie   |   |   |           |
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br/>     "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br/>     "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>     "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<br/>     "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br/>     "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br/>     "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br/>     "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br/>     "&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |   |   |           |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  |   | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts   |           |
| 30. Juli 2010  |   | 05/08/2010  |           |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL – 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   |   | Bevollmächtigter Bediensteter<br><b>Jung, Andreas</b> |           |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

|   |
|---|
| Internationales Aktenzeichen<br>PCT/EP2010/050984 |
|---|

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |                    |
|---|--|--------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
| Y   | US 5 847 332 A (FARAONE ALEXANDER [US])<br>8. Dezember 1998 (1998-12-08)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>-----                        | 1-10               |
| A   | EP 0 362 646 A2 (BAYER AG [DE])<br>11. April 1990 (1990-04-11)<br>das ganze Dokument<br>-----  | 1-10               |
| A   | WO 2004/003062 A1 (LOFO HIGH TECH FILM<br>GMBH [DE]; NICK JUERGEN [DE]; SIEMANN<br>ULRICH [DE]) 8. Januar 2004 (2004-01-08)<br>das ganze Dokument<br>----- | 1-10               |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

|   |
|---|
| Internationales Aktenzeichen<br>PCT/EP2010/050984 |
|---|

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument |    | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie |               | Datum der Veröffentlichung |
|---|----|----------------------------|--------------------------------|---------------|----------------------------|
| JP 2000147202                                   | A  | 26-05-2000                 | KEINE                          |               |                            |
| JP 7216076                                      | A  | 15-08-1995                 | JP                             | 3431255 B2    | 28-07-2003                 |
| EP 1457792                                      | A1 | 15-09-2004                 | KEINE                          |               |                            |
| US 5847332                                      | A  | 08-12-1998                 | CA                             | 2253530 A1    | 10-05-1999                 |
|   |    |                            | EP                             | 0915637 A2    | 12-05-1999                 |
|   |    |                            | JP                             | 11205894 A    | 30-07-1999                 |
|   |    |                            | MX                             | PA98009033 A  | 06-09-2004                 |
| EP 0362646                                      | A2 | 11-04-1990                 | BR                             | 8905072 A     | 08-05-1990                 |
|   |    |                            | CA                             | 1340125 C     | 10-11-1998                 |
|   |    |                            | DK                             | 491589 A      | 07-04-1990                 |
|   |    |                            | ES                             | 2032641 T3    | 16-02-1993                 |
|   |    |                            | FI                             | 894698 A      | 07-04-1990                 |
|   |    |                            | GR                             | 3004746 T3    | 28-04-1993                 |
|   |    |                            | JP                             | 2166156 A     | 26-06-1990                 |
|   |    |                            | JP                             | 2749663 B2    | 13-05-1998                 |
|   |    |                            | MX                             | 170145 B      | 09-08-1993                 |
|   |    |                            | TR                             | 25602 A       | 15-04-1993                 |
|   |    |                            | US                             | 5104723 A     | 14-04-1992                 |
| WO 2004003062                                   | A1 | 08-01-2004                 | AU                             | 2003250864 A1 | 19-01-2004                 |
|   |    |                            | CA                             | 2486253 A1    | 08-01-2004                 |
|   |    |                            | CN                             | 1665865 A     | 07-09-2005                 |
|   |    |                            | HK                             | 1079805 A1    | 28-09-2007                 |
|   |    |                            | JP                             | 2005531731 T  | 20-10-2005                 |
|   |    |                            | KR                             | 20050039756 A | 29-04-2005                 |
|   |    |                            | US                             | 2005221106 A1 | 06-10-2005                 |