



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 23 678 T2** 2004.04.15

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 888 216 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 23 678.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/02045**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 905 867.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/032725**

(86) PCT-Anmeldetag: **07.02.1997**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **12.09.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.01.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.04.2004**

(51) Int Cl.⁷: **B32B 27/36**

C08J 5/18, G11B 5/00

(30) Unionspriorität:

612526 08.03.1996 US

(73) Patentinhaber:

Minnesota Mining and Mfg. Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**KLEIN, A., James, Saint Paul, US; CARTER, K.,
Brandt, Saint Paul, US; ISRAEL, J., Sheldon, Saint
Paul, US; LUCKING, L., Raymond, Saint Paul, US**

(54) Bezeichnung: **YEHRSCHICHTIGE POLYESTERFOLIE MIT EINEM NIEDRIGEN REIBUNGSKOEFFIZIENTEN**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft mehrschichtige Folien, und insbesondere mehrschichtige Folien, die eine Vielzahl von Schichten aus Polyethylenphthalat und Polyethylenterephthalat umfassen.

[0002] Im Fachgebiet sind Polyesterfolien verschiedener Zusammensetzungen bekannt. Diese Folien, die kontinuierlich zu Lagen verschiedener Dicken extrudiert werden können, haben eine gute Zugfestigkeit und ein gutes Zugmodul und werden unter anderem als Magnetmediensubstrate verwendet.

[0003] Derzeit beschäftigt man sich stark mit den optischen Eigenschaften mehrschichtiger Folien. Alfrey et al., Polymer Engineering and Sciences, Bd. 9, Nr. 6, S. 400 bis 404 (November 1969), Radford et al., Polymer Engineering and Science, Bd. 13, Nr. 3, S. 216 bis 221 (Mai 1973) und US 3 610 729 (Rogers) beschreiben z. B. das Reflexionsvermögen bestimmter mehrschichtiger Polymerfolien. Diese Arbeit wurde auf mehrschichtige Polyesterfolien erweitert. Somit offenbaren US 3 801 429 (Schrenk et al.) und US 3 565 985 (Schrenk et al.) mehrschichtige Verbundstoffe, die aus verschiedenen Harzen, einschließlich Polyestern, hergestellt werden, und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Verbundstoffe haben die Eigenschaft, dass sie sogar ohne Zusatz von Pigmenten irisierend sind.

[0004] US 4 310 584 (Cooper et al.) beschreibt die Verwendung von Polyestern bei der Herstellung einer irisierenden lichtreflektierenden Folie. Die Folie beinhaltet abwechselnde Schichten aus einem Polymer mit hohem Brechungsindex und einem Polymer mit einem niedrigen Brechungsindex. Das Polymer mit einem hohen Brechungsindex ist eine gegossene nichtorientierte Folie, die einen thermoplastischen Polyester oder Copolyester, wie Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat und verschiedene thermoplastische Copolyester umfasst, die mit mehr als einem Glycol und/oder mehr als einer zweibasischen Säure synthetisiert werden.

[0005] US 5 122 905 (Wheatley) beschreibt eine mehrschichtige reflektierende Folie mit verschiedenen ersten und zweiten Polymermaterialien in abwechselnden Schichten, die mindestens 30% des einfallenden Lichts reflektieren. Die einzelnen Schichten haben eine optische Dicke von mindestens 0,45 μm , und benachbarte Schichten haben einen Unterschied im Brechungsindex von mindestens 0,03. US 5 122 906 (Wheatley) beschreibt ähnliche reflektierende Körper, wobei ein wesentlicher Hauptteil der einzelnen Schichten eine optische Dicke von nicht mehr als 0,09 μm oder nicht weniger als 0,45 μm hat, und benachbarte Schichten einen Brechungsindex von mindestens 0,03 haben.

[0006] Einige Versuche wurden ebenfalls unternommen, um die mechanischen Eigenschaften bestimmter mehrschichtiger Folien zu verbessern. US 5 077 121 (Harrison et al.) beschreibt deshalb mehrschichtige Folien auf Polyethylenbasis, die aus Schichten von zwei oder mehreren verschiedenen Harzen bestehen, wobei gefunden wurde, dass die Streckverhältnisse der Verbundstofffolie die Streckverhältnisse monolithischer Folien aus den Komponentenmaterialien übertreffen. In den beschriebenen Folien ist eine Schicht aus einem Material mit hoher Dehnung und niedrigem Modul sandwichartig zwischen Schichten aus einem Material mit niedriger Dehnung und niedrigem Modul angeordnet. Das Dokument vermerkt auch, dass ein ähnliches Phänomen gelegentlich in Verbundstoffen beobachtet wird, wobei ein Material mit hohem Modul und niedriger Dehnung sandwichartig zwischen Schichten aus einem Material mit hoher Dehnung angeordnet ist, obwohl das Material mit niedriger Dehnung bei vielen dieser Verbundstoffe in seiner charakteristischen niedrigen Dehnung versagt, so dass es zu einem gleichzeitigen vorzeitigen Versagen der Schichten mit hoher Dehnung kommt.

[0007] Bisher wurden jedoch trotz der Tatsache, dass solche Folien bei einer großen Vielzahl kommerzieller Anwendungen immer wichtiger werden, relativ wenige Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften mehrschichtiger Polyesterfolien gemacht. Es sind zwar bereits Polyesterfolien mit einem hohen Modul und mittlerer Dehnung bei einer Reihe von Anwendungen verfügbar, bspw. wenn Polyesterfolien als technische Materialien verwendet werden, oder wenn sie Wicklungsvorgängen unterliegen, wobei die physikalischen Grenzen dieser Folien bereits getestet werden. Im Fachgebiet besteht somit ein Bedarf an einer mehrschichtigen Polyesterfolie mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, und an einem Verfahren zu deren Herstellung. Es besteht insbesondere ein Bedarf im Fachgebiet an mehrschichtigen Polyesterfolien mit verbessertem Zugmodul, verbesserter Zugfestigkeit und Dehnbarkeit.

[0008] Ein weiteres Problem, das bei Polyesterfolien vorkommt und in der Literatur häufig erläutert ist, betrifft das Auftreten von Trübung. Die Trübung von Polyesterfolien ist in Anwendungen ungewünscht, bei denen eine klare Folie bevorzugt ist, wie in Fensterfolien. Bei anderen Anwendungen ist ein bestimmter Grad an Trübung annehmbar oder sogar wünschenswert. Bisher ist das Phänomen der Trübung kaum verstanden, und es wurden keine Verfahren bereitgestellt, die eine einfache Kontrolle des Ausmaßes der Trübung in Polyesterfolien ermöglichen. Im Fachgebiet bedarf es daher eines Verfahrens zur Regulation des Ausmaßes der Trübung in Polyesterfolien, und insbesondere in mehrschichtigen Polyesterfolien. Im Fachgebiet besteht daher insbesondere ein Bedarf an einem Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Polyesterfolien mit einem gewünschten Grad von Trübung über die Manipulation leicht regulierbarer Verfahrensparameter.

[0009] Ein weiteres Problem, das bei Polyesterfolien vorkommt, betrifft ihren Reibungskoeffizienten. Dünne Polyesterfolien mit einem hohen Reibungskoeffizient sind anfällig für Runzelbildung, Bahnbrüchen und ähnli-

cher Beschädigung beim Aufwickeln und bei der Handhabung. Bei diesen Anwendungen ist es wünschenswert, eine Polyesterfolie mit einem niedrigeren Reibungskoeffizienten zu verwenden, so dass benachbarte Oberflächen der Folie leicht übereinander gleiten.

[0010] Bisher wurde dies mit Hilfe von Gleitmitteln bewerkstelligt. Die Verwendung von Gleitmitteln ist jedoch insofern ungewünscht, als es das Herstellungsverfahren verkompliziert und häufig die mechanischen oder optischen Eigenschaften der resultierenden Folie beeinträchtigt. Im Fachgebiet besteht somit ein Bedarf an Polyesterfolien, die im Wesentlichen frei von Gleitmitteln sind, die aber einen vergleichsweise niedrigen Reibungskoeffizienten aufweisen. Im Fachgebiet besteht zudem ein Bedarf an einem Verfahren zur Regulation des Reibungskoeffizienten in einer Polyesterfolie ohne Zugabe von Gleitmitteln.

[0011] Diese und andere Anforderungen werden durch die vorliegende Erfindung erfüllt, wie nachstehend eingehend beschrieben.

[0012] Bei einer Ausführungsform betrifft die Erfindung eine neue Klasse mehrschichtiger Polyester-Folien, umfassend eine Oberflächenschicht, welche Polyethylenaphthalat umfasst; und eine zweite Schicht, welche ein Polyethylenterephthalat umfasst; wobei das Polyethylenterephthalat kristalline Strukturen mit genügender Größe und Menge aufweist, um die Oberflächenglätte der Oberflächenschicht herabzusetzen, so dass die Oberflächenrauheit R_A mindestens 10 nm, gemessen mit der Rodenstockmethode, beträgt, und wobei die mehrschichtige Folie frei von Gleitmitteln ist. Man hat überraschenderweise entdeckt, dass sich durch Extrudieren abwechselnder Polyethylenaphthalat- (PEN) und Polyethylenterephthalat (PET)-Schichten, ein mehrschichtiger Verbundstoff erhalten lässt, der sich auf ein höheres Streckverhältnis dehnen lässt als eine monolithische Folie mit vergleichbaren Abmessungen aus PEN oder PET. Bei der Orientierung hat die mehrschichtige Folie ein Zugmodul und eine Zugfestigkeit, die besser als bei monolithischen PEN- oder PET-Folien sind. Die Verbundstruktur ermöglicht, dass die PET-Schichten innerhalb der Folie sogar nach dem Kristallisieren dehnbar bleiben. Die optimale Dehnungstemperatur für diese Folien ist signifikant höher als die Glasübergangstemperatur der jeweiligen Harzkomponenten. Die optimale Dehnungstemperatur für monolithische Folien jedes Komponentharzes ist dagegen bekanntlich nur etwas oberhalb der Tg.

[0013] In einer anderen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, durch das mehrschichtige Polyesterfolien mit dem gewünschten Trübungsgrad auf kontinuierliche oder nicht-kontinuierliche Weise mit verschiedenen Kombinationen intrinsischer Viskositäten und bei verschiedenen Kombinationen und in verschiedenen PEN-zu-PET-Verhältnissen und entweder mit PET oder PEN als Oberflächenharz erzeugt werden können. Man hat überraschenderweise gefunden, dass sich das Ausmaß der Trübung in der fertigen gedehnten Folie durch korrekte Manipulation der Vorwärmtemperatur und -dauer steuern lässt. Das Verfahren ermöglicht somit, dass Folien mit jedem gewünschten Klarheitsgrad produziert werden. Verschiedene andere Eigenschaften der Folien, einschließlich Schrumpfung, Reibung, Farbe, und Modul, können ebenfalls durch Manipulation dieser und anderer Parameter reguliert werden.

[0014] Die vorliegende Erfindung betrifft Polyesterfolien mit dem gewünschten Grad an Oberflächenrauheit, und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Man hat überraschenderweise gefunden, dass der Kristallisationsgrad von PET in einer mehrschichtigen Folie, die PET- und PEN-Schichten umfasst, zur Manipulation des Ausmaßes an Oberflächenrauheit verwendet werden kann, so dass eine Polyesterfolie mit einer gleitfähigen Oberfläche, ohne Zugabe von Gleitmitteln bereitgestellt wird.

[0015] Es zeigt:

[0016] **Fig. 1a** eine schematische Darstellung einer ersten Ausführungsform der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Folie;

[0017] **Fig. 1b** eine schematische Darstellung einer zweiten Ausführungsform der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Folie;

[0018] **Fig. 2** ein Schaubild, das das Modul als Funktion des biaxialen Streckverhältnisses einer reinen PEN-Folie zu dem einer 29-schichtigen Folie, die aus 80 Gew.% PET und 20 Gew.% PEN besteht, vergleicht;

[0019] **Fig. 3** ein Schaubild des endgültigen biaxialen Streckverhältnisses der erfindungsgemäßen Folie als Funktion der mehrschichtigen Zusammensetzung;

[0020] **Fig. 4** ein Schaubild der Wirkung der Wärmehärtung der erfindungsgemäßen Folien;

[0021] **Fig. 5** ein Schaubild des Moduls als Funktion der PEN-Fraktion für erfindungsgemäße 29-schichtige Folien;

[0022] **Fig. 6** ein Schaubild des Moduls als Funktion der PEN-Fraktion für erfindungsgemäße 29-schichtige Folien;

[0023] **Fig. 7** ein Schaubild für das maximale Streckverhältnis als Funktion der Zugtemperatur für verschiedene 29-schichtige Folien mit unterschiedlichen PEN:PET-Verhältnissen;

[0024] **Fig. 8** ein Schaubild des Moduls (bei maximalem Streckverhältnis) als Funktion der Zugtemperatur für zwei 29-schichtige Folien mit unterschiedlichen PEN:PET-Verhältnissen;

[0025] **Fig. 9a** einen dreidimensionalen Interferometrie-Plot von Seite 1 von Beispiel 135;

[0026] **Fig. 9b** einen dreidimensionalen Interferometrie-Plot von Seite 2 von Beispiel 135;

[0027] **Fig. 10a** einen dreidimensionalen Interferometrie-Plot von Seite 1 von Beispiel 136;

- [0028] **Fig. 10b** einen dreidimensionalen Interferometrie-Plot von Seite 2 von Beispiel 136;
- [0029] **Fig. 11a** einen dreidimensionalen Interferometrie-Plot von Seite 1 von Beispiel 137;
- [0030] **Fig. 11b** einen dreidimensionalen Interferometrie-Plot von Seite 2 von Beispiel 137;
- [0031] **Fig. 12a** einen dreidimensionalen Interferometrie-Plot von Seite 1 von Beispiel 138;
- [0032] **Fig. 12b** einen dreidimensionalen Interferometrie-Plot von Seite 2 von Beispiel 138;
- [0033] **Fig. 13a** einen dreidimensionalen Interferometrie-Plot von Seite 1 von Beispiel 139;
- [0034] **Fig. 13b** einen dreidimensionalen Interferometrie-Plot von Seite 1 von Beispiel 139;
- [0035] **Fig. 14a** einen dreidimensionalen Interferometrie-Plot von Seite 1 von Beispiel 141;
- [0036] **Fig. 14b** einen dreidimensionalen Interferometrie-Plot von Seite 1 von Beispiel 141;
- [0037] **Fig. 15** ein Schaubild, das die technische Spannung als Funktion des Streckverhältnisses der Beispiele 202 und 203 angibt; und
- [0038] **Fig. 16** ein Schaubild, das die technische Spannung als Funktion des Streckverhältnisses der Beispiele 202 und 203 angibt.
- [0039] Bei einem herkömmlichen "Spann"-Folienvorverfahren werden ein oder mehrere Polymere auf einer Temperatur-regulierten Walze (oder "Gußreifen") in Form einer kontinuierlichen Folie oder Lage extrudiert. Diese Folie oder Lage wird vor dem Orientierungsdehnen entweder in Maschinenrichtung oder in Quer-(Kreuz)richtung oft mit dem Begriff "Gussbahn" bezeichnet. Die Begriffe "Folie" und "Bahn" wie sie hier verwendet werden, werden untereinander austauschbar verwendet, und betreffen die Polymerlage in irgend einem Punkt in dem Verfahren nach dem Gießen auf das Gießrad, jedoch ist der Begriff "Gussbahn" für eine Folie reserviert, die weder in Maschinen- noch in Querrichtung ein signifikantes Orientierungsdehnen erfahren hat.
- [0040] Wie in den **Fig. 1a–b** gezeigt, werden die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Folien 10 aus mindestens zwei verschiedenen Polymerharzen gebildet. Diese Harze werden zu einer Verbundstofffolie mit abwechselnden Schichten aus einem ersten Harz 12 und einem zweiten Harz 14 coextrudiert. Vorzugsweise sind entweder das erste und zweite Harz unmischbar, oder das Coextrudat wird, bald nachdem die ersten und zweiten Harze im Inneren der Coextrusionsvorrichtung in Kontakt miteinander geraten, rasch auf eine Temperatur unter den Glasübergangstemperaturen der Harze gekühlt. Die Erfüllung eines dieser beiden Kriterien gewährleistet, dass benachbarte Schichten in der Verbundstofffolie über ein Zwischenstück 16 verbunden sind, das entweder scharf oder diffus ist.
- [0041] Die erfindungsgemäßen Folien können nahezu jede Zahl an Schichten enthalten, die größer oder gleich 3 ist. In der fertigen Folie befinden sich vorzugsweise mindestens 7 Schichten, und stärker bevorzugt mindestens 13 Schichten. Es wurde gefunden, dass das Vorhandensein von mindestens 7 oder 13 Schichten in der Folie mit dem Einsetzen der gewünschten Eigenschaften, wie Verbesserung der Orientierungsdehnbarkeit, Modul und Oberflächenrauheit korreliert. Die erfindungsgemäßen Folien enthalten nur einige wenige Dutzend Schichten, jedoch werden fertige Folien, die hunderte oder sogar tausende Schichten enthalten, bei einigen Anwendungen für vorteilhaft befunden.
- [0042] Die Schichten verschiedener Harze sind vorzugsweise in einer abwechselnden Abfolge in mindestens einem Abschnitt der Folie und vorzugsweise über die gesamte Folie als Ganzes angeordnet. Bei einigen Ausführungsformen, wie in der in **Fig. 1b** gezeigten Ausführungsform, kann die Folie mit einer oder mehreren benachbarten Schichten aus dem gleichen Harz extrudiert werden. In den meisten herkömmlichen Extrusionsverfahren vereinigen sich benachbarte Schichten aus dem gleichen Harz zu einer einzelnen Schicht größerer Dicke. Diese Tendenz kann zur Herstellung von Schichten doppelter Dicke verwendet werden, wo die Bereitstellung solcher Schichten gewünscht ist, wie auf der Oberfläche einiger Folien.
- [0043] Die Verhältnisse zwischen den Dicken verschiedener Schichten sind nicht eingeschränkt. Schichten aus dem ersten Harz können unterschiedlichere Dicken aufweisen als Schichten aus dem zweiten Harz. Verschiedene Schichten aus dem gleichen Harz können ebenfalls unterschiedliche Dicke aufweisen.
- [0044] Die vorliegende Erfindung ermöglicht auch, dass praktisch jede beliebige Anzahl von Schichten aus jeder beliebigen Anzahl verschiedener Harze in die mehrschichtige Folie eingebaut werden kann. Die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Folien enthalten gewöhnlich nur zwei Typen von Schichten aus zwei verschiedenen Harzen, die Erfindung schlägt aber auch Ausführungsformen vor, bei denen drei oder mehrere Harztypen in der fertigen Folie zugegen sein können.
- [0045] Viele verschiedene Polymerharze können zur Herstellung mehrschichtiger Folien erfindungsgemäß verwendet werden, so lange die Oberflächenschicht PEN und die zweite Schicht PET umfasst. Wie jedoch vorstehend erwähnt, werden vorzugsweise Harze und/oder Verfahrensbedingungen ausgewählt, damit die gesonderte chemische Identität der Schichten über eine Grenzfläche zwischen jedem Paar benachbarter Schichten beibehalten wird.
- [0046] Die vorliegende Erfindung erwägt, dass beliebige Polymerharze, die sich zu einer Folie schmelzverarbeiten lassen, verwendet werden können. Diese können umfassen, sind aber nicht eingeschränkt auf Homopolymere und Copolymere aus den folgenden Familien: Polyester, wie Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat, Poly(1,4-Cyclohexylendimethylenterephthalat), Polyethylenbibenzoat und Polyethylenanththalat (PEN); flüssigkristalline Polyester; Polyarylate; Polyamide, wie Polyamid 6, Polyamid 11, Polyamid 12,

Polyamid 46, Polyamid 66, Polyamid 69, Polyamid 610 und Polyamid 612; aromatische Polyamide und Polyphthalamide; thermoplastische Polyimide; Polyetherimide; Polycarbonate, wie das Polycarbonat von Bisphenol A; Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen und Poly-4-methyl-1-penten; Ionomere, wie SurlinTM (erhältlich von E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware); Polyvinylalkohol und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere; Acryl- und Methacryl-Polymere, wie Polymethylmethacrylat; Fluoropolymere, wie Polyvinylidenfluorid, Polyvinylfluorid, Polychlortrifluorethylen und Poly(ethylen-alt-chlortrifluorethylen); chlorierte Polymere, wie Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid; Polyketone, wie Poly(aryletherketon) (PEEK) und die abwechselnden Copolymere von Ethylen oder Propylen mit Kohlenmonoxid; Polystyrole einer beliebigen Taktizität und ring- oder ketten-substituierte Polystyrole; Polyether, wie Polyphenylenoxid, Poly(dimethylphenylenoxid), Polyethylenoxid und Polyoxymethylen; Cellulosederivate, wie die Celluloseacetate; und schwefelhaltige Polymere, wie Polyphenylensulfid, Polysulfone und Polyethersulfone.

[0047] Folien, bei denen mindestens eines des ersten Harzes und des zweiten Harzes ein semikristallines Thermoplast ist, sind bevorzugt. Stärker bevorzugt sind Folien, bei denen mindestens ein Harz ein semikristalliner Polyester ist. Weiter bevorzugt sind Folien, bei denen mindestens ein Harz Polyethylenterephthalat oder Polyethylennaphthalat ist. Folien, die Polyethylenterephthalat und Polyethylennaphthalat als erste und zweite Harze umfassen, sind besonders bevorzugt, und es wurde gefunden, dass deren Folien sogar bei Fehlen zusätzlicher Gleitmittel viele wünschenswerte Eigenschaften haben, einschließlich einer guten Orientierungsdehnbarkeit, eines hohen Moduls und regulierbarer Grade der Oberflächenrauheit. Die genaue Auswahl der Harze hängt schließlich von der Verwendung ab, bei denen die mehrschichtigen Folien angewendet werden sollen. Soll bspw. die mehrschichtige Folie für optische Anwendungen verwendet werden, müssen andere Faktoren, wie die Brechungsindices der Harze berücksichtigt werden. Andere Polymerharz-Paare, die die hier beschriebenen Vorteile der Orientierungsdehnbarkeit, des hohen Moduls und/oder der Oberflächenrauheit bereitstellen, werden durch die vorliegende Erfindung vorgeschlagen.

[0048] Zu den Polyestern und Copolyestern, die zur erfindungsgemäßen Verwendung als geeignet angesehen werden, gehören solche, die als Reaktionsprodukt der Diole mit Dicarbonsäuren und/oder ihren Estern gebildet werden. Geeignete Diole umfassen Ethylenglycol, Propandiol, Butandiol, Neopentylglycol, Polyethylenglycol, Tetramethylenglycol, Diethylenglycol, Cyclohexandimethanol, 4-Hydroxydiphenol, Bisphenol A, 1,8-Dihydroxybiphenyl, 1,3-Bis(2-hydroxyethoxy)benzol und andere aliphatische, aromatische, Cycloalkyl- und Cycloalkenyldiole. Geeignete Dicarbonsäuren umfassen Terephthalsäure, Isophthalsäure, jede der isomeren Naphthalendicarbonsäuren, Dibenzoessäure, 4,4'-Dibenzoessäure, Azelainsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, oder andere aliphatische, aromatische, Cycloalkan- oder Cycloalkendicarbonsäuren. Ester der Dicarbonsäuren können anstelle oder in Kombination mit den Dicarbonsäuren selbst verwendet werden. Sollen Polyethylenterephthalat und Polyethylennaphthalat als erste und zweite Harze verwendet werden sollen, können eines oder beide geringeren Mengen Comonomere und/oder Additive enthalten.

[0049] Die intrinsische Viskosität der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerharze ist nicht besonders eingeschränkt. Je nach der verwendeten Ausrüstung, die zur Extrusion und zum Gießen der mehrschichtigen Folie verwendet wird, müssen die Schmelzviskositäten der Polymerharze mehr oder weniger genau zusammen passen. Einschichtige PET-Folien bestehen gewöhnlich aus Harzen mit intrinsischen Viskositäten von etwa 0,60. Diese und sogar noch niedrigere IVs können erfindungsgemäß erzielt werden. PET-Harze mit solch hohen IVs von 1,10 oder höher können routinemäßig aus kommerziellen Quellen erhalten werden und auch verwendet werden. Das PEN-Harz sollte so ausgewählt werden, dass es zum ausgewählten PET-Harz hinsichtlich der Schmelzviskosität so genau passt, dass glatte, defekt-freie Folien mit der zu verwendenden Ausrüstung gegossen werden können.

[0050] Die vorliegende Erfindung betrifft Folien mit anpassbarer Oberflächenrauheit, Trübung und Reibungskoeffizienten, ohne die Verwendung herkömmlicher "Gleitmittel". Anpassbare Oberflächenrauheit ist wünschenswert, damit Folien bereitgestellt werden, die sich für verschiedene Anwendungen eignen. Folien, die bspw. als Substrate für Magnetaufzeichnungsmedien eingesetzt werden, müssen auf der oder den Seiten, auf die die magnetische Beschichtung aufgebracht wird, relativ glatt sein. Übliche Anforderungen sind für das quadratische Mittel der Oberflächenrauheit (Rq) kleiner als 60 nm, wobei viele Anwendungen ein Rq kleiner als 20 nm erfordern, und einige ein Rq kleiner als 10 nm erfordern. Kondensatorfolien und bedruckbare oder beschreibbare Folien müssen eine hohe Oberflächenrauheit besitzen, damit eine Ölimprägnierung ermöglicht und Druckfarbe aufgenommen wird. Übliche Anforderungen in diesen Anwendungen sind für Rq-Werte größer als 100 nm, wobei einige Anwendungen Rq-Werte von 200 nm oder mehr erfordern.

[0051] In der Folienindustrie ist bekannt, dass Trübung mit Rauheit korreliert, insbesondere bei Fehlen erschwerender Faktoren, wie teilchenförmiger Additive. Trübung ist erheblich leichter zu messen und/oder quantitativ zu bestimmen als Oberflächenrauheit. Die Trübung ist zwar für bestimmte Anwendungen im eigenen Sinne von Interesse, sie wurde jedoch gewöhnlich in den hier beschriebenen Experimenten als Maßnahme zur Herstellung qualitativer Vergleiche der Oberflächenrauheit von Folien bestimmt.

[0052] Ein niedriger Reibungskoeffizient ist wünschenswert, damit die Handhabungs- und Wicklungseigenschaften der Folie bei der Herstellung und Verwendung verbessert werden und damit ein Blockieren bei der

Aufbewahrung verhindert wird. Dünnere Folien erfordern bekanntlich niedrigere Reibungskoeffizienten, damit sie sich ohne Beschädigung, wie Runzelbildung und Bahnbrüchen, aufwickeln und handhaben lassen. Der Reibungskoeffizient korreliert gut mit der Oberflächenrauheit, vorausgesetzt, dass die Zusammensetzung und der Aufbau innerhalb einer Reihe von Folien unverändert bleibt. Für Polyethylenterephthalatfolien, die ein gegebenes Gleitmittel enthalten, steigt die Oberflächenrauheit und sinkt der Reibungskoeffizient mit steigender Gleitmittelmenge in gut korrelierter Weise. Die Form der Korrelation kann für ein anderes Gleitmittel jedoch abweichen.

[0053] Gleitmittel heißen so, weil der Zweck ihrer Verwendung in Folien die Bereitstellung eines niedrigen Reibungskoeffizienten ist (d. h. Gleitfähigkeit), der für die Handhabung notwendig ist. Gleitmittel sind definiert als inerte feste Feinteilchen in oder auf einer oder mehreren Oberflächen der Folie. Sie können in die Folie bei ihrer Herstellung oder nachher auf die Folienoberfläche aufgebracht werden. Wenn sie aufgebracht werden, können sie in ein Bindemittelpolymer eingebracht werden, das das gleiche Polymer wie die Folie selbst sein kann oder nicht, oder sie können aus einem Dispersionsmittel oder Lösungsmittel abgelagert werden. Beim Einbringen in die Folie bei ihrer Bildung können sie in der gesamten Folie zugegen sein oder nur in Schichten, die auf eine oder beide Oberflächen koextrudiert oder laminiert werden. Gleitmittel können eingebracht werden, indem sie bei der Extrusion in das Folienpolymerharz eingebracht werden, oder sie können bei ihrer Herstellung in das Harz eingebracht werden.

[0054] Gleitmittel können kugelförmig sein oder nicht-einheitliche Gestalt haben. Sie können Agglomerate bilden oder nicht. Einzelne Gleitmittelteilchen sind gewöhnlich kleiner als 5 µm im Durchmesser und sind meist eine Größenordnung oder mehr kleiner als diese. Sie werden mit bis zu 3 Gew.% in die Folien eingebracht, sind jedoch gewöhnlicher unter 1% zugegen.

[0055] Gleitmittel können polymer oder nichtpolymer sein. Übliche Beispiele für nichtpolymere Gleitmittel sind Kaolin, Talk, Siliciumdioxide, Aluminiumoxide, Metallcarbonate, wie Calciumcarbonat, Metalloxide, wie Titan-dioxid, Silikatsalze, Metallphosphate, Metallsulfate, Metalltitanate, Metallchromate, Metallbenzoate, Metallterephthalate, Formen von Kohlenstoff, wie Ruß, und Gläser. Polymere Gleitmittel können vernetzt oder nicht vernetzt sein. Übliche Beispiele für vernetzte Polymer-Gleitmittel sind Silikone, Styrol-Derivate, Acryl-Derivate und Polyester. Nicht vernetzte Polymer-Gleitmittel sind gewöhnliche Thermoplaste, und sie sind so verarbeitet, dass sie als Teilchen in dem Folienharz fein dispergiert sind. Übliche Beispiele für nicht-vernetzte Polymer-Gleitmittel sind Polyolefine, Ionomere, Styrol-Derivate, Polycarbonate, Acryl-Derivate, Fluorpolymere, Polyamide, Polyester, Polyphenylensulfid und Flüssigkristallpolymere.

[0056] Sämtlichen herkömmlichen Gleitmitteln ist eine Feinteilchenbeschaffenheit in oder auf der oder den Oberflächen der fertigen Folie gemeinsam. Sämtliche herkömmlichen Gleitmittel desjenigen Typs, der bei ihrer Herstellung in die Folie eingebracht (statt nachher aufgebracht) wird, haben eine Feinteilchenbeschaffenheit in oder auf den Oberflächen der extrudierten Gussbahn gemeinsam. Aus diesem Grund bestehen für die Verwendung der Gleitmittel signifikante Nachteile. Die Verwendung von Gleitmitteln erfordert die Verwendung von Filtrationsvorrichtungen bei der Herstellung der Folie. Diese Vorrichtungen werden häufig durch das Gleitmittel verstopft. Gleitmittel können zudem ungewünscht große Agglomerate in der Folie bilden, die bei vielen Anwendungen eine negative Wirkung haben. Der Einbau anorganischer Teilchen erfordert gewöhnlich, dass sie auf geeignete Größe gemahlen und/oder "klassiert" werden. Dies sind zusätzliche Schritte, die sich schwierig regulieren lassen und die Kosten erhöhen. Das Einbringen vernetzter Polymerteilchen erfordert entweder eine ähnliche Herstellung oder die genaue Regulation der Teilchenform und Größe bei ihrer Herstellung. Das Einbringen nicht-vernetzter Polymerteilchen erfordert eine schwierig zu erhaltende Regulation über ihre Größenverteilung und/oder Dispersion bei der Folienextrusion. Die Verwendung von Gleitmitteln bietet darüber hinaus die Möglichkeit, dass sich Staub und Abrieb bildet, und die Folienoberfläche während der biaxialen Orientierung, Handhabung, Aufwicklung, Längsschneiden, Umwandlung, Verarbeitung und/oder Verwendung der Folie verkratzt.

[0057] Aus all diesen Gründen ist es wünschenswert, die Oberflächenrauheit und den Reibungskoeffizienten in Polymerfolien zu regulieren, ohne dass man auf Zugabe herkömmlicher inerte fester feiner teilchenförmiger Gleitmittel zurückgreifen muss. Man hat jetzt überraschend entdeckt, dass die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Folien selbst bei Fehlen von Gleitmitteln verschiedene Grade an Oberflächenrauheit und "Glätte" (Reibungskoeffizient) besitzen, und dass der Grad der Oberflächenrauheit und der Wert für den Reibungskoeffizienten durch variierende Verfahrensbedingungen einstellbar ist, wie die Temperatur und die Dauer des Vorwärmens vor der Orientierung.

[0058] In den nachstehend aufgeführten Beispielen wurden die folgenden Verfahren verwendet, um die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Folien zu bestimmen.

Intrinsische Viskosität:

[0059] Die intrinsische Viskosität wurde für PEN und PET in identischer Weise bestimmt. Das verwendete Lösungsmittel ist ein 60/40-Gemisch (bezogen auf das Gewicht) von Phenol und ortho-Dichlorbenzol. Eine Tem-

peratur von 110°C wird verwendet, damit sich das Polymer innerhalb von 30 min auflöst. Ein Cannon-Fenske-Viskosimeter der Größe 150 wird verwendet und die Daten werden bei 30°C genommen. Eine Einzelpunktbestimmung der relativen Viskosität erfolgt, wobei eine Lösungskonzentration von etwa 0,5 Gew.% Polymer verwendet wird. Die relative Viskosität ist das Verhältnis von Ausstromzeiten in dem Viskosimeter für die Lösung und das reine Lösungsmittel. Die relative Viskosität wird in einen Näherungswert der intrinsischen Viskosität mit dem bekannten Billmeyer-Verhältnis umgewandelt:

$$IV = \{\eta(\text{rel}) - 1 + 3 \ln [\eta(\text{rel})]\} / 4c,$$

wobei $\eta(\text{rel})$ die relative Viskosität und c die Polymer-Lösungskonzentration in g/dl ist.

Modulmessungen:

[0060] Das Modul wurde auf einem computergesteuerten Instron-Zugtester gemessen. Die Proben wurden auf 0,5 Zoll (1,27 cm) Breite geschnitten. Die Messlänge zwischen den Instron-Spannköpfen betrug 4 Zoll (10,16 cm). Der Test wurde mit einer Kreuzkopfgeschwindigkeit von 2 Zoll/min (5,08 cm/min) durchgeführt. Die Proben wurden auf etwa 7 Zoll (17,78 cm) Längen geschnitten, damit sie sich leicht in den 1 Zoll breiten Instron-Spannköpfen befestigen ließen, und es wurde sehr darauf geachtet, entweder übermäßige Schlaffstellen oder Vorspannung für diese dünnen Folienproben zu vermeiden. Die Dicke für jede Probe wurde bestimmt, indem 10 Messungen innerhalb der Messlänge vorgenommen wurden. Der Durchschnitt von sämtlichen 10 Messungen wurde in den Berechnungen verwendet. Für Folien, die auf einer Endlosfolienanlage hergestellt wurden, wurden die Proben aus dem Zentrum der Bahn geschnitten. Für Folien, die auf einem Laborfoliendehnungsgerät hergestellt wurden, wurden die Zugproben aus dem Zentrum der quadratischen Probe aus der Dehnungsvorrichtung geschnitten. In diesem Fall wurden die Proben zum Bestimmen der Zugeigenschaften in Maschinenrichtung aus einer Probe der Quadratdehnungsvorrichtung entnommen, und die Proben zum Bestimmen der Zugeigenschaften in Querrichtung wurden aus einer gesonderten Probe der Quadratdehnungsvorrichtung entnommen, so dass sich alle aus dem Zentrum schneiden ließen. Bei einigen Bewertungen wurden 5 Proben ausgeschnitten und untersucht, und die erhaltenen Werte wurden gemittelt. Die Abweichung war gering, jedoch wurden so für die meisten Bewertungen nur 3 Proben untersucht und gemittelt.

[0061] In einigen Beispielen ist ein Wert für das "Grün-Modul" angegeben. Es wurde entdeckt, dass das Modul der in diesen Untersuchungen hergestellten Folien mit der Zeit anstieg. Dies ist zwar für biaxial orientierte Polyesterfolien nicht unüblich, in einigen Fällen war der Anstieg jedoch drastischer als man es normalerweise bei PET-Folien beobachtet. Die Modulmessungen wurden somit entweder sobald wie möglich (und nicht später als 4 Std. nach der Herstellung der Folie), oder nach mindestens 1 Woche durchgeführt. Man nimmt an, dass die meisten, wenn nicht die gesamte Modulverstärkung oder "Alterung" dazwischen erfolgt. Die auf einer "gealterten" Folie erfolgten Messungen werden einfach als "Modul" bezeichnet, wohin schnell erfolgte Messungen als "Grün"-Modul bezeichnet werden. Die meisten beschriebenen Werte für das Grünmodul repräsentieren den Durchschnitt von zwei Tests.

Reversibler Wärmeausdehnungskoeffizient:

[0062] Der reversible Wärmeausdehnungskoeffizient oder CTE wurde mit einer Zygo-Model 121-Testvorrichtung gemessen. Eine 0,5 Zoll (1,27 cm) breite, 12 Zoll (30,48 cm) lange Testprobe wurde flach befestigt. Das zur Untersuchung verwendete Temperaturdifferential betrug etwa 20 bis 25°C, und verlief von Raumtemperatur bis etwa 45°C. Der CTE wird in mm Ausdehnung pro mm Anfangslänge pro °C Temperaturänderung gemessen. Da die Ausdehnung gewöhnlich in der Größenordnung von $1 \text{ bis } 20 \times 10^{-6}$ in diesen Einheiten beträgt, wird sie gewöhnlich in Teilen pro Million pro °C (ppm/°C) angegeben. Für die meisten untersuchten Folien wurden drei Proben hergestellt und die Ergebnisse gemittelt.

Reversibler hygroskopischer Ausdehnungskoeffizient:

[0063] Der reversible hygroskopische Ausdehnungskoeffizient oder CHE wurde auf einem Neenah-Papier-Ausdehnungsmessgerät gemessen. Eine 0,5 Zoll (1,27 cm) × 9,5 Zoll (24,13 cm) Probe wurde in der Vorrichtung zwischen einer Haken- und Level/Haken-Anordnung angeordnet. Ein Mikrometer wird zur Einstellung des Levels nach einer Änderung der Testprobenlänge aufgrund der regulierten Änderung der Feuchtigkeit der Luft in der Testvorrichtung verwendet. Der Feuchtigkeitstestbereich betrug 23 bis 94% relative Feuchtigkeit (% R. H.). Der CHE wird als mm Ausdehnung pro mm Anfangslänge pro % R.H. gemessen. Entsprechend zum CTE werden die CHE-Werte geeignet als ppm/% R.H. ausgedrückt. Die meisten Ergebnisse repräsentieren erneut den Mittelwert von drei Tests.

Irreversible Wärmeschrumpfung:

[0064] Die Wärmeschrumpfung wurde folgendermaßen gemessen: Die Testproben wurden auf 0,5 Zoll (1,27 cm) Breite und 12 Zoll (30,48 cm) Länge geschnitten. "X"-Markierungen mit Tinte wurden etwa 10 Zoll (25,4 cm) von jeder Probe gesetzt. Die genaue Entfernung zwischen den beiden Markierungen wurden mit einem "optischen Komparator" oder einem "elektronischen Lineal", einer Vorrichtung, die die von einem Mikroskop-Okular von einer Markierung zur nächsten zurückgelegte Strecke genau misst. Die Proben konnten dann frei in einem temperaturgesteuerten Ofen für 3 Tage (72 Std.) bei 80°C hängen. Die Proben wurden dann aus dem Ofen genommen und erneut gemessen. Es wurde sehr darauf geachtet, dass die Proben bei beiden Messungen auf jeden Fall flach und gerade und mit möglichst wenig Zug auf dem optischen Komparator befestigt waren. Die Schrumpfungsergebnisse sind ausgedrückt als Prozentsatz der ursprünglichen Probenlänge, und werden als exakt $\pm 0,01\%$ angesehen. Auch hier sind die Ergebnisse als Mittelwert von drei Tests ausgedrückt. Bei einigen Bewertungen wurden die Ofenbedingungen auf 3 Tage Verweildauer bei 65°C geändert. Einige Messungen erfolgten ebenfalls für eine 15-minütige Verweildauer bei 150°C.

Trübung:

[0065] Die Trübung wurde mit einem Gardener Trübungsmessgerät gemessen. Es wurde das Modell AUX-10 oder AUX-10A verwendet, mit einer Probengröße von etwa 1 Zoll (2,54 cm) zum Quadrat. Es wurde darauf geachtet, dass die Folienproben frei von Staub, Kratzern usw. waren. Licht, welches entweder direkt oder "diffus" durch die Probe gelangte, wurde eingefangen und durch das Instrument quantifiziert. Die Trübung ist die Menge des diffusen transmittierten Lichts als Prozentsatz des gesamten durchgelassenen Lichts (direkt oder diffus).

Reibungskoeffizient:

[0066] Die statischen und kinetischen Reibungskoeffizienten wurden mit einem Instron-Zugtester gemessen. In diesem Dokument wurden sämtliche Reibungskoeffizienten an Folien gemessen, die auf einer ihrer Oberfläche in Kontakt mit der gegenüberliegenden Oberfläche gleitend gemacht wurden. Eine 2 Zoll (5,08 cm) breite und 10 Zoll (25,4 cm) lange Probe wurde aus der Folie geschnitten und auf einer horizontalen Plattform befestigt. Eine 1 Zoll (2,54 cm) breite $\times$ 5 Zoll (12,7 cm) lange Probe wurde aus der Folie geschnitten und auf einem speziellen 200 g "Schlitten" mit 0,97 Zoll (2,46 cm) Radius befestigt. Die Proben wurden so geschnitten, dass die Maschinenrichtung der Folie in Längsrichtung jeder Probe verläuft. Der Schlitten wird auf der Plattform untergebracht, und mit einer Kette über eine Laufrolle vom Instron-Kreuzkopf mit $\frac{1}{2}$ Zoll/min ($2,1 \times 10^{-2}$ cm/sec) gezogen. Es wird mindestens 4 Zoll (10,16 cm) Kreuzkopfstrecke verwendet.

[0067] Der Reibungskoeffizient ist definiert als das Verhältnis der Reibungskraft zum Schlittengewicht. Die Reibungskraft wird direkt an der Instron-Messschreiber-Aufzeichnung abgelesen. Der statische Reibungskoeffizient wird durch die Verwendung der Peak-Kraft, die zu Beginn des Tests bestimmt wurde, bestimmt. Der kinetische Reibungskoeffizient wird bestimmt durch Verwendung der durchschnittlichen Kraft, die bei langen Zeiten im Test aufgezeichnet wurde.

Oberflächenrauheit, durch Interferometer:

[0068] Die Oberflächenrauheit wird auf einem speziell konstruierten Instrument gemessen, das die Prinzipien der Laserlicht-Interferometrie nutzt. Die Proben werden aus der Folie mit $\frac{1}{2}$ Zoll (1,27 cm) Breite und 6 Zoll (15,24 cm) Länge geschnitten, und werden mit Metall bedampft. Das System sondiert der Konfiguration gemäß einen Bereich von etwa 230 μm Breite $\times$ 365 μm Länge. Ein dreidimensionales Bild des sondierten Bereichs wird erzeugt. Statistische Parameter der Oberfläche werden ebenfalls durch den zum Gerät gehörigen Computer berechnet. Gewöhnlich werden zwei Mittelwerte "Ra" und "Rq", die dem Fachmann der Oberflächenprofilmessung bekannt sind, beschrieben. Ra ist die arithmetische mittlere Höhe der Abweichungen von der hypothetischen Durchschnittsebene der Folienoberfläche. Rq ist die geometrische mittlere Höhe der Abweichungen von derselben Ebene.

Oberflächenrauheit gemäß Rodenstock:

[0069] Ein einigen Fällen erwiesen sich die erfindungsgemäßen Folien als so rau, dass sie außerhalb des geeigneten Bereichs des vorstehenden Interferometers lagen. Somit wurde ein zweites Verfahren verwendet, wobei ein Rodenstock RM6000-Oberflächen-Analysegerät, ein kommerziell verfügbares Instrument, verwendet wurde. Das Rodenstock-Gerät ist ein Nicht-Kontakt-Oberflächen-"Schreiber", der die Probe über eine 5 mm lange Linie sondiert statt einen rechteckigen Bereich zu zeichnen, und arbeitet auf dem Prinzip der dynami-

schen Refokussierung eines Laserstrahls auf der wandernden Folienoberfläche. Die Proben für Rodenstock müssen ebenfalls bedampft werden. Die Rodenstockmethode berechnet auch Ra und Rq, jedoch gibt sie aufgrund der Art, wie die Daten gesammelt, gefiltert und analysiert werden, für die gleiche Probe stets höhere Werte als das Interferometer wieder. Die Werte für Ra und Rq aus den beiden Geräten können daher nicht geeignet miteinander verglichen werden.

BEISPIELE 1 BIS 24

[0070] Die Beispiele 1 bis 17 und 24 sind Referenzbeispiele.

[0071] Die folgenden Beispiele zeigen die Fähigkeit, PEN und PET zu mehrschichtigen Bahnen mit verschiedenen Kombinationen intrinsischer Viskositäten mit jedem Polymer an den beiden Folienoberflächen über den vollständigen Bereich der relativen Zusammensetzung zu koextrudieren.

[0072] Mehrere Bahnen aus PEN und PET wurden durch Coextrusion gegossen. Die Bahnen bestanden aus abwechselnden Schichten (gewöhnlich insgesamt 29) PEN und PET, die von Goodyear Chemical Co., Akron, Ohio erhalten wurden. In jeder Bahn bestanden die beiden Oberflächenschichten (die 1. und die 29.) aus dem gleichen Polymer. Bei einigen Coextrusionen bestanden der Tabelle 1 zufolge beide Oberflächenschichten aus PEN, wohingegen in anderen beide Oberflächenschichten aus PET bestanden.

[0073] Mehrere verschiedene Molekulargewichte für jedes Harz wurden in den Experimenten verwendet, wie es in den in der Tabelle 1 aufgeführten Werten für intrinsische Viskosität wiedergespiegelt wird. Die Polymere wurden auf gesonderten 1-3/4" (4,4 cm) Einzelschneckenextrudern extrudiert. PEN wurde bei etwa 293°C extrudiert, und PET wurde bei etwa 282°C extrudiert. Der Durchsatz jedes Extruders war innerhalb eines Bereichs von 5,22 kg/Std. ($1,45 \times 10^{-3}$) bis etwa 43,5 kg/Std. ($1,2 \times 10^{-2}$) eingestellt, so dass die in der Tabelle 1 gezeigten Polymeranteile erhalten wurden. Eine Foliendüse, die modulare-Coextrusionseinsätze aufnimmt, wurde mit einer Einsatzmaschine für eine 29-schichtige Coextrusion verwendet. Die Düse hatte eine Öffnungsweite von 12 Zoll (30,48 cm) und wurde bei etwa 282°C gehalten. Die Extrudate wurden auf eine gekühlte Walze gegossen, die bei etwa 22°C gehalten wurde, um die Gussbahn auf einen festen amorphen Zustand zu quenchen. Die gequenchten Gussbahnen waren etwa 12-13 Mil dick.

TABELLE 1

Beispiel Nr.	PEN IV (dl/g)	PET IV (dl/g)	"Oberflächen"- Polymer	%PEN
1	0,57	-	Gesamt-PEN- Kontrolle	100
2	0,57	0,80	PET	80
3	0,57	0,80	PET	71
4	0,57	0,80	PET	59
5	0,57	0,80	PET	49
6	0,57	0,80	PET	41
7	0,57	0,80	PET	31
8	0,57	0,80	PET	20
9	-	0,80	Gesamt-PET- Kontrolle	0
10	0,50	-	Gesamt-PEN- Kontrolle	100
11	0,50	0,72	PET	70
12	0,50	0,72	PET	59
13	0,50	0,72	PET	49
14	0,50	0,72	PET	39
15	0,50	0,72	PET	30
16	0,50	0,72	PET	16
17	-	0,72	Gesamt-PET- Kontrolle	0
18	0,50	0,95	PEN	71
19	0,50	0,95	PEN	60
20	0,50	0,95	PEN	49
21	0,50	0,95	PEN	41
22	0,50	0,95	PEN	29
23	0,50	0,95	PEN	20
24	-	0,95	Gesamt-PET Kontrolle	0

[0074] Die Beispiele 25 bis 25 sind Referenzbeispiele.

[0075] Die folgenden Beispiele zeigen die Verstärkung des Moduls und der Dehnungsverhältnisse der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Folien im Vergleich zu einschichtigem PEN.

[0076] Die in den Beispielen 1 bis 2 oben hergestellten Gussbahnen wurden mit einer Biaxialfolien-Labordehnvorrichtung zu Folien gedehnt. Die Dehnvorrichtung war ein Eigenbaugerät mittels Pantograph-Mechanismus ähnlich demjenigen in herkömmlichen Geräten dieser Art, wie die Foliendehnungsvorrichtungen, die von T. M. Long. Co. erhältlich sind. Eine quadratische Probe der Gussbahn wurde mit einem Gitterlinien-Muster markiert und dann im Inneren der Foliendehnungsmaschine befestigt, wobei die Temperatur im Inneren der Dehnungsvorrichtung bei oder direkt unter 100°C lag. Die Temperatur wurde rasch auf 150°C erhöht, und die Probe wurde 45 sec., gemessen vom Beginn des Temperaturanstiegs, gehalten. Die Probe wurde dann gleichzeitig und gleichermaßen in der Maschinen- und Querrichtung mit einer Geschwindigkeit von 100%/sec, bezogen auf die ursprüngliche Messlänge der Probe, gedehnt. Die Messlänge ist definiert als die Distanz zwischen den gegenüberliegenden Spannkopfpaaren, wie es zwischen ihren nächsten Punkten gemessen wurde. Die Dehnungskammer wurde dann geöffnet, und die Probe wurde gequenchet, indem kalte Luft über ihre Oberfläche geblasen wurde, und dann wurde sie entnommen.

[0077] Die Dehnungsverhältnisse für gedehnte Proben wurden bestimmt als das Nenndehnungsverhältnis und das tatsächliche Dehnungsverhältnis. Das "Nenndehnungsverhältnis" betrifft die fertige Probenlänge, dividiert durch die Messlänge, wie es durch die Spannkopf-Trennung bestimmt wurde. Das "tatsächliche Dehnungsverhältnis" steht für die analoge Zahl, wie sie durch das Verschieben der auf die Probe gedruckten Zentralmarkierungen des Gitterlinienmusters gemessen wurde. Der Begriff "biaxiales Dehnungsverhältnis" wie er innerhalb dieser Beschreibung verwendet wird, betrifft das Nenndehnungsverhältnis (in jeder Richtung) für eine gleichzeitige gleich hohe Dehnung in jeder Richtung. Die tatsächlichen Dehnungsverhältnisse und Modulwerte, die ohne Bezugnahme auf Maschinen- oder Querrichtungen beschrieben wurden, sind Mittelwerte für diese beiden Richtungen.

[0078] Die Proben wurden aus den in den Beispielen 1 (100% PEN) und 2 (20% PET, 80% PEN) hergestellten Gussbahnen hergestellt. Diese Proben wurden bei verschiedenen biaxialen Dehnungsverhältnissen gedehnt, bis ein Dehnungsverhältnis gefunden wurde, bei der eine Dehnung ohne Versagen der Probe schwierig wurde. Die erhaltenen gedehnten Folien wurden auf Zug getestet, um ihre Young-Module zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Dehnungsexperimente sind in der Tabelle 2 gezeigt.

TABELLE 2

Beispiel Nr.	Gussbahn aus Beispiel Nr.	% PEN	Nenndehnungs- verhältnis	tatsächliches Dehnungs- verhältnis	Modul kpsi (10 ⁶ kPa)
25	1	100	3,50	3,74	858 (5,9)
26	1	100	4,00	4,00	910 (6,27)
27	1	100	4,50	4,41	982 (6,77)
28	1	100	5,00	4,78	1043 (7,19)
29	1	100	5,25	5,10	1078 (7,43)
30	2	80	3,50	3,50	731 (5,04)
31	2	80	4,00	3,89	835 (5,76)
32	2	80	4,50	4,36	916 (6,32)
33	2	80	5,00	4,70	995 (6,86)
34	2	80	5,50	5,19	1066 (7,35)
35	2	80	5,75	5,51	1181 (8,14)

[0079] Diese Ergebnisse sind graphisch in **Fig. 2** veranschaulicht. **Fig. 2** zeigt, dass jede Zusammensetzung

ein monoton steigendes Young-Modul entwickelt, wenn das simultane biaxiale Dehnungsverhältnis erhöht wird. Bei einem beliebigen Dehnungsverhältnis, das nicht zu einem Versagen der Probe führt, zeigt PEN ein höheres Modul als die mehrschichtige 20:80 PET:PEN-Folie, ein Ergebnis, das angesichts der Tatsache, dass PEN ein Polymer mit höherem Modul als PET ist, erwartet werden kann. Das mehrschichtige Gussbahn kann jedoch unerwarteterweise auf ein erheblich höheres Dehnungsverhältnis gedehnt werden, ohne dass die Probe im Vergleich zu monolithischem PEN versagt. Das Modul der mehrschichtigen Folie übertrifft schließlich dasjenige der PEN-Folie, das nur auf ein niedrigeres Dehnungsverhältnis dehnbar ist.

BEISPIELE 36–44

[0080] Die Beispiele 36 bis 44 sind Referenzbeispiele.

[0081] Die folgenden Beispiele zeigen die Wirkung des PEN:PET-Verhältnisses auf die Dehnbarkeit und das Modul.

[0082] Es wurden Experimente durchgeführt, um das höchste Dehnungsverhältnis zu bestimmen, bei dem die Gussbahn der Beispiele 1 bis 19 bei den Bedingungen der Beispiele 25 bis 35 gedehnt werden konnten. Das Reißen einer Folie beim Dehnen ist ein statistisches Ereignis, so dass sich verschiedene aus einer bestimmten Gussbahn geschnittene Proben in verschiedenem Maße dehnen, bevor sie reißen. Für den Zweck dieser Beispiele wurden die Dehnungsverhältnisse in Schritten von 0,25 Nenndehnungs-Verhältniseinheiten bestimmt, bis ein Verhältnis gefunden wurde, bei dem die Probe beim Dehnen riss. Diese Bedingung wurde wiederholt, bis drei aufeinanderfolgende Probenversagen aufgezeichnet wurden oder bis zwei Proben ohne Riss gedehnt wurden. Der höchste Wert für das Dehnungsverhältnis, bei dem ein Dehnungsexperiment beendet und ohne Probenriss wiederholt werden konnte, wird als biaxiales Grenz-Dehnungsverhältnis bezeichnet (UBSR). Die entsprechenden tatsächlichen Dehnungsverhältnisse wurden wie in den Beispielen 25 bis 35 durch das Verschieben der Tintenmarkierungen bestimmt.

[0083] Bei dem USBR für jede Zusammensetzung wurden die Proben auf Zug getestet, um ihre Young-Module zu bestimmen. Einige dieser Folien wurden ebenfalls unter Beanspruchung auf Metallrahmen befestigt und in einem Ofen wärmegehärtet. Der Ofen konnte bei 235°C äquilibrieren, die Tür wurde rasch geöffnet, die aufgespannte Probe eingeführt und die Tür sofort geschlossen. Die Probe wurde 30 sec in dem Ofen belassen und dann entnommen. Diese wärmegehärteten Proben wurden ebenfalls für das Young-Modul auf Zug getestet. Die Ergebnisse für UBSR, Modul und Wärmehärtungsmodul sind in Tabellenform in Tabelle 3 angegeben und in den **Fig. 3** und 4 graphisch dargestellt.

TABELLE 3

Beispiel Nr.	Gussbahn aus Beispiel Nr.	% PEN	UBSR (Nenn-)	UBSR (tatsächlich)	Modul, kpsi (10 ⁶ kPa)	Wärmehärtungs- Modul,kpsi (10 ⁶ kPa)
36	1	100	5,25	5,10	1078 (7,43)	1178 (8,12)
37	2	80	5,75	5,51	1181 (8,14)	1304 (8,99)
38	3	71	5,75	5,46	1071 (7,38)	1197 (8,25)
39	4	59	5,25	5,00	1005 (6,93)	1124 (7,75)
40	5	49	5,00	4,61	948 (6,54)	1047 (7,22)
41	6	41	4,25	3,88	811 (5,59)	---
42	7	31	3,50	3,06	648 (4,47)	---
43	8	20	3,25	2,86	556 (3,83)	---
44	9	0	3,00	2,07	443 (3,05)	---

[0084] Wie in Tabelle 3 und **Fig. 3** gezeigt, variiert das UBSR glatt mit der Zusammensetzung für die Gussbahnen der Beispiele 1 bis 9, mit einem Maximalwert nahe einer Zusammensetzung von 70 bis 80% PEN. Für mehrschichtige Proben, die aus mindestens etwa 60% PEN bestehen, sind diese Werte fast so hoch oder höher als bei Proben aus 100% PEN. Da PET selbst bekanntlich weniger dehnbar ist als PEN, ist es ein uner-

wartetes Ergebnis, dass sich die mehrschichtigen Folien der beiden Polymere in höheren Verhältnissen dehnen können als jedes Polymer allein.

[0085] Die Tabelle 3 und **Fig. 4** zeigen eindeutig, dass die Abhängigkeit des Moduls von der Zusammensetzung bei der Messung am UBSR der gleichen allgemeinen Form folgt, dass das Modul ungefähr bei einer Zusammensetzung von 80% PEN am höchsten ist, und dass jede dieser mehrschichtigen Zusammensetzungen mit mindestens etwa 70% PEN ein Modul gleich oder größer als 100% PEN haben kann. Da PET bekanntlich gewöhnlich ein Polymer mit einem niedrigeren Modul als PEN ist, ist es besonders unerwartet, dass die mehrschichtigen Folien der beiden Polymere höhere Young-Module als PEN oder PET allein haben sollten. Die Tabellen 3 und **Fig. 4** veranschaulicht die Wirkung der Wärmehärtung bei der Verbesserung des Moduls von jedem der erfindungsgemäßen Folien.

BEISPIELE 45 BIS 57

[0086] Die Beispiele 45 bis 47 sind Referenzbeispiele.

[0087] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die lineare Abhängigkeit des Moduls der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Zusammensetzungen von (% PEN) und dem tatsächlichen Dehnungsverhältnis.

[0088] Zusätzliche Proben wurden aus den Gussbahnen der Beispiele 3 bis 6 hergestellt. Diese wurden auf biaxiale Dehnungsverhältnisse von 3,5 oder höher gedehnt, und ihre Module wurden wie zuvor bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt. Die Daten aus den Beispielen 25 bis 27 wurden vereinigt und an ein mathematisches Modell angepasst, unter der Annahme, dass das Modul linear von der Zusammensetzung (% PEN) und dem tatsächlichen Dehnungsverhältnis abhängen.

TABELLE 4

Beispiel Nr.	Gussbahn von Beispiel Nr.	%PEN	Dehnungs- verhältnis (Nenn-)	Dehnungs- verhältnis (tatsächlich)	Modul, kpsi (10 ⁶ kPa)
45	3	71	3,50	3,39	741 (5,11)
46	3	71	4,00	3,97	824 (5,68)
47	3	71	4,50	4,31	903 (6,23)
48	3	71	5,00	4,72	992 (6,84)
49	3	71	5,50	5,14	1034 (7,13)
50	4	59	4,00	3,80	787 (5,43)
51	4	59	4,50	4,22	886 (6,11)
52	4	59	5,00	4,74	956 (6,59)
53	5	49	3,50	3,30	727 (5,01)
54	5	49	4,00	3,68	804 (5,54)
55	5	49	4,50	4,20	872 (6,01)
56	6	41	3,50	3,22	707 (4,87)
57	6	41	4,00	3,68	747 (5,15)

[0089] Das Ergebnis der mathematischen Anpassung ist in den **Fig. 5** und 6 graphisch gezeigt. Es wird sofort klar, dass die Daten sehr gut mit einem linearen Modell übereinstimmen. Das Modell ergibt auch verlässliche Werte für mehrere Grenzfälle. Die **Fig. 5** zeigt, dass das Modell ein Modul für reines PET vorhersagt, das auf ein Dehnungsverhältnis von 4,0, d. h. ungefähr 760 kpsi ($5,24 \times 10^6$ kPa), biaxial orientiert wurde. Dieser Wert ist vergleichbar mit solchen, die mit PET-Folien beobachtet werden, die durch herkömmliche Industrieverfahren hergestellt werden können. Das Modell sagt auch ein Modul für reines PEN vorher, das auf ein Dehnungsverhältnis von 5,0, d. h. ungefähr 1070 kpsi ($7,38 \times 10^6$ kPa) biaxial orientiert wurde, was sich mit den Werten

vergleichen lässt, die mit kommerziell erhältlichen PEN-Folien beobachtet werden. **Fig. 6**, eine breitere Ansicht des gleichen Modells, zeigt, dass die Modulwerte bei einem Dehnungsverhältnis von 1,0 ungefähr 260 kpsi ($1,79 \times 10^6$ kPa) und 350 kpsi ($2,41 \times 10^6$ kPa) für PET bzw. PEN betragen. Diese Werte lassen sich einigermaßen mit denen für reine Proben der fraglichen Polymere in ihrem ungedehnten Zustand vergleichen.

[0090] Diese Ergebnisse legen nahe, dass die Annahmen des Modells verlässlich sind, und dass die Extrapolationen der anderen Linien mit einem konstanten Dehnungsverhältnis in **Fig. 6** ebenfalls signifikant sind. Dies lässt darauf schließen, dass der Beitrag der PET-Schichten zum Gesamtmodul der bei Dehnungsverhältnissen von 5,5 gedehnten mehrschichtigen Folien leicht über 1000 kpsi ($6,9 \times 10^6$ kPa) liegt. Man beachte, dass eine freischwebende einschichtige PET-Folie nicht durch bekannte Verfahren auf Dehnungsverhältnisse von sogar 5,5 in jeder Richtung gedehnt werden kann, und dass das Modul der PET-Folie, die durch solche Verfahren hergestellt wurde, keine Werte oberhalb von 1000 kpsi ($6,9 \times 10^6$ kPa) in jeder Richtung erzielt.

[0091] Die in diesen Beispielen erhaltenen Ergebnisse, und der Erfolg des linearen Modells bei der Vorhersage der beobachteten Ergebnisse legen nahe, dass die PET-Schichten innerhalb der mehrschichtigen Folien auf viel höhere Streckverhältnisse dehnbar sind, als sich bei herkömmlichen Verfahren erzielen lässt, und sie besitzen Module weit über denen, die mit herkömmlichen PET-Folien erzielbar sind. Ein "Beitrag" der PET-Schicht zum Gesamt-Folienmodul über 1000 kpsi ($6,9 \times 10^6$ kPa) ist ebenso wie die Dehnbarkeit von PET-Schichten auf Dehnungsverhältnisse von 5,5 ein besonders überraschendes Ergebnis.

BEISPIELE 58 BIS 61

[0092] Die Beispiele 58 bis 61 sind Referenzbeispiele.

[0093] Die folgenden Beispiele zeigen die Stabilität der Abmessungen der erfindungsgemäßen Folien.

[0094] Mehrschichtige Folienproben aus den Gussbahnen 1, 2, 3, und 9 wurden hergestellt durch gleichzeitiges und gleichförmiges Dehnen in beide Richtungen mit der Labor-Foliendehnungsvorrichtung. Die Bedingungen sind in der Tabelle 5 angegeben. Die für jede Gussbahn gewählten Dehnungsverhältnisse waren bei oder nahe dem UBSR für die ausgewählten Dehnungstemperaturen. Die Folien wurden wie in den Beispielen 36 bis 40 auf Rahmen wärmegehärtet. Der CTE, CHE und das 80°C/3-Tages-Schrumpfen wurden an diagonal geschnittenen Proben gemessen, so dass die Wirkungen der beiden Richtungen gemittelt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

TABELLE 5

Bsp. Nr.	Gussbahn Nr.	% PEN	Dehnungstemp. (°C)	biaxiales Dehn.-Verhältnis	CTE (ppm/°C)	CHE (ppm/% RH)	Schrumpfung (%)
58	9	PET-Kontrolle	100	3,75	17,74	10,05	0,38
59	1	PEN-Kontrolle	150	5,0	6,13	9,83	0,15
60	2	80	150	6,0	4,68	9,25	0,20
61	3	71	150	5,5	3,97	9,02	0,21

[0095] Die Ergebnisse spiegeln klar die wohlbekannte bessere Stabilität der Abmessungen von PEN gegenüber PET wider. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse ebenfalls, dass die mehrschichtigen Folien sogar gegenüber der reinen PEN-Folie etwas verbesserte CTE- und CHE-Werte aufwiesen, und dass sich Schrumpfungswerte erhalten ließen, die ungefähr äquivalent zu denen waren, die man aus einer Interpolation auf der Basis der Zusammensetzung zwischen den Werten der PET- und PEN-Folien erhalten würde.

BEISPIELE 62 BIS 88

[0096] Die Beispiele 62 bis 88 sind Referenzbeispiele.

[0097] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Wirkung der Temperatur auf die Dehnbarkeit und das Modul.

[0098] Es erfolgten Dehnungsexperimente an Proben der Gussbahn von Beispiel 2 zur Bestimmung der Wirkung der Temperatur auf die Dehnbarkeit und das resultierende Modul. Die durchgeführten Verfahren ähnelten denen der Beispiele 36 bis 44 oben, außer dass die Temperatur von 150°C variiert wurde. Die UBSRs wurden bei Temperaturen von 120 bis 180°C bestimmt. Bei diesen Beispielen wird das UBSR nur als Nenn-Dehnungsverhältnis angegeben, damit die Bemühung der Messung der tatsächlichen Dehnungsverhältnisse gesichert ist. Bei diesen Beispielen wurde eine Dehnungsverhältnis-Bedingung weitergeführt, bis 5 (statt 3) aufeinanderfolgende Probenversagen verzeichnet wurden. Die für UBSR beschriebenen Werte sind somit verglichen mit denen der Beispiele 36 bis 44 etwas höher.

[0099] Die verwendete Labor-Dehnungsvorrichtung konnte ein maximales Dehnungsverhältnis nur leicht über 6,0 erzeugen. Bei Temperaturen von 155 bis 175°C lag das UBSR über 6,0, wie es durch das Fehlen gerissener Proben bewiesen wurde, wenn derart stark gedehnt wurde. Zur vollständigen Ausmessung der Temperaturwirkung wurde ebenfalls die etwas weniger dehbare Gussbahn von Beispiel 5 getestet.

[0100] Das Young-Modul jeder Folie, die bis auf ihr UBSR gedehnt wurde, wurde durch Zugtest bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 und in den **Fig. 7** bis 8 gezeigt. Es wurde beobachtet, dass sämtliche Folien ein fleckenartiges oder gebrochenes "eisgraues" Aussehen auf jeder Oberfläche hatten.

TABELLE 6

Beispiel Nr.	Gussbahn von Beispiel Nr.	% PEN	Dehnungstemperatur, °C	UBSR	Modul bei UBSR, kpsi (10 ⁶ kPa)
62	2	80	120	4,00	632 (4,36)
63	2	80	125	4,50	665 (4,59)
64	2	80	130	4,50	799 (5,51)
65	2	80	135	4,75	885 (6,10)
66	2	80	140	5,00	931 (6,42)
67	2	80	145	5,50	968 (6,67)
68	2	80	150	6,00	1028 (7,09)
69	2	80	155	>6,00	---
70	2	80	160	>6,00	---
71	2	80	165	>6,00	---
72	2	80	170	>6,00	---
73	2	80	175	>6,00	---
74	2	80	180	undehnbar	---
75	5	49	120	3,75	---
76	5	49	125	4,25	---
77	5	49	130	4,25	726 (5,01)
78	5	49	135	4,50	799 (5,51)
79	5	49	140	4,50	774 (5,34)
80	5	49	145	4,75	807 (5,56)
81	5	49	150	4,75	864 (5,96)
82	5	49	155	5,00	886 (6,11)
83	5	49	160	5,25	861 (5,94)
84	5	49	165	5,50	---
85	5	49	170	5,50	664 (4,58)
86	5	49	175	5,25	---
87	5	49	180	5,25	---
88	5	49	185	4,75	---

[0101] Die Fig. 7 zeigt, dass das UBSR für das 80% mehrschichtige PEN bei einer Temperatur irgendwo zwischen 150 und 180°C ein Maximum erzielt, was sehr stark am Hochtemperaturende des Bereichs abfällt. Das UBSR scheint abrupter abzufallen, wenn die Dehnungstemperatur unter 125°C gesenkt wird, was sehr nahe an der Tg von PEN liegt. Die 49% PEN-Zusammensetzung weist eine ähnliche Abhängigkeit vom UBSR auf

die Dehnungstemperatur auf, obwohl das UBSR allmählich bei sehr hohen Temperaturen abfällt verglichen mit der 80% PEN-Zusammensetzung.

[0102] Diese Wirkung kann teilweise auf der Kristallisation des PET beruhen, bevor die Dehnung bei diesen hohen Temperaturen beginnt. Gewöhnlich wird 170 bis 180°C als der Temperaturbereich angesehen, in dem PET gewöhnlich aus dem amorphen Glas am schnellsten kristallisiert. Wenn PET insgesamt einen Großteil in der 49% PEN-Zusammensetzung ausmacht, kann die Probe die Zugspannungen bei höheren Temperaturen besser unterstützen. Die 49% PEN-Zusammensetzung hat offensichtlich auch ein maximales UBSR bei 165 bis 170°C.

[0103] Der **Fig. 8** zufolge steigt das Modul bei dem UBSR für die 80% PEN-Zusammensetzung mit den Dehnungstemperaturen bis zu dem Punkt wo die Maschinengrenzen weitere Messungen unmöglich machen. Das Modul der bei 150°C Folie hergestellten Folie lag vor dem Wärmehärten über 1000 kpsi ($6,9 \times 10^6$ kPa), und die Kurve des Moduls als Funktion der Dehnungstemperatur zeigt keine Anzeichen des Angleichens. Die Ergebnisse für die 49% PEN-Zusammensetzung zeigt jedoch ein Maximum bei einer Dehnungstemperatur etwas unter der des UBSR-Maximums. Der optimale Dehnungstemperaturbereich für die 80% PEN-Zusammensetzung ist ebenfalls wahrscheinlich im Bereich von 150 bis 160°C. Da der Glasübergang von PEN nur etwa 120 bis 125°C beträgt und der Glasübergang von PET viel niedriger ist, ist die optimale Dehnungstemperatur von 150 bis 160°C für mehrschichtige Folien ein überraschendes Ergebnis.

BEISPIELE 89 BIS 103

[0104] Die Beispiele 89 bis 100 sind Referenzbeispiele.

[0105] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Anwendung des Beschickungsblock-Konzeptes einer mehrschichtigen Coextrusion für das PEN:PET-Polymerpaar.

[0106] PEN- und PET-Proben wurden erhalten und unter trockenem Stickstoff getrocknet, und zwar PEN bei etwa 177°C, und PET bei etwa 149°C. Die verwendeten PEN-Harze hatten mehrere verschiedene Molekulargewichte, wie es durch die intrinsische Viskosität (IV) gemessen wurde. Das PET-Harz war Goodyear Traytuf 8000C, mit einer IV von 0,80. Für PEN wurde ein 1 $\frac{3}{4}$ -Zoll Extruder verwendet, und die Extrusionstemperatur betrug etwa 293°C. Für PET wurde ein zweiter 1,75 Zoll (4,4 cm) Extruder verwendet, und die Extrusionstemperatur betrug etwa 282°C.

[0107] Die Harze wurden durch das Beschickungsblockverfahren coextrudiert. Somit wurden die Schmelzströme aus den beiden Extrudern zum Beschickungsblock über Rohre mit $\frac{3}{4}$ " Hals-Durchmesser, die bei etwa 293°C bzw. 266°C gehalten wurden, für PEN und PET befördert. Ein modularer Beschickungsblock mit einem abwechselnden Zweikomponenten-29-Schicht-Einsatz wurde verwendet. Der Beschickungsblock lieferte eine übliche Polyesterfolie mit einer 12 Zoll (30,5 cm) breiten Düsenöffnung. Der Beschickungsblockausgang wurde über einen allmählich von quadratisch nach rund übergehenden Flusskanalprofil-Adapter an den Düseneinlass angepasst.

[0108] Beschickungsblock, Adapter und Düse wurden jeweils bei etwa 282°C gehalten. Das Extrudat wurde auf eine bei etwa 18°C gehaltene Kühlwalze gegossen, und es erfolgte elektrostatisches Pinning. Der vereinigte Gesamtdurchsatz wurde entweder bei etwa 60 lbs/Std. ($7,5 \times 10^{-3}$ kg/sec) oder 90 lbs/Std. ($1,1 \times 10^{-2}$ kg/sec) gehalten. Das PEN : PET-Verhältnis wurde von etwa 80 : 20 bis etwa 50 : 50 variiert. Der Beschickungsblock wurde so aufgestellt, dass die äußersten Schichten in einigen Experimenten PET und in anderen PEN waren. Die Gussbahndicke wurde durch die Kühlwalzengeschwindigkeit auf etwa 12 bis 13 Mil eingestellt. Bei einigen Experimenten wurden der 2. und 28. Schlitz des Beschickungsblocks verstopft, so dass ein 25-schichtiger Fluss erhalten wurde, dessen äußersten Schichten doppelte Dicke hatten.

[0109] Die Gussfolien wurden vor jeglichem Dehnen auf charakteristische Flussdefektmuster auf Rheologiebasis untersucht, und mit "gut", "geringfügig" und "schlecht" bewertet wurden. "Gute" Gussbahnen zeigten keine Flussdefektmuster, "Geringfügige" Bahnen wiesen kleinere kosmetische Flussdefektmuster auf, und "schlechte" Bahnen wiesen signifikante Flussdefektmuster auf. Die Tabelle 7 enthält die Bedingungen der einzelnen Experimente und die Ergebnisse der Untersuchungen.

TABELLE 7

Beispiel Nr.	Anz. d. Schichten	PEN IV, dl/g	Durchsatz, lbs/Std. (10 ⁻³ kg/s)	PEN:PET-Verhältnis	Polymer der Außenschicht	Bewertung d. Gussbahn
89	29	0,626	63 (7,9)	80	PET	schlecht
90	29	0,570	59 (7,4)	80	PET	schlecht
91	29	0,520	61 (7,7)	81	PET	schlecht
92	29	0,473	61 (7,7)	80	PET	gut
93	29	0,473	62 (7,8)	70	PET	gut
94	29	0,473	62 (7,8)	61	PET	gut
95	29	0,473	61 (7,7)	53	PET	geringfügig
96	25	0,570	60 (7,6)	79	PET	schlecht
97	25	0,516	59 (7,4)	80	PET	geringfügig
98	25	0,516	94 (11,8)	79	PET	geringfügig
99	25	0,485	63 (7,9)	80	PET	gut
100	25	0,485	93 (11,7)	80	PET	gut
101	25	0,555	61 (7,7)	79	PEN	schlecht
102	25	0,516	59 (7,4)	79	PEN	geringfügig
103	25	0,485	60 (7,6)	78	PEN	gut

[0110] Diese Ergebnisse zeigen, dass es mit der verwendeten Beschickungsblock-Konfiguration nötig war, ein PEN-Harz mit einer IV unter 0,52 zu verwenden, damit akzeptable mehrschichtige Gussbahnen mit einem PET-Harz mit IV 0,80 hergestellt wurden, unabhängig davon, welches Polymer auf den Oberflächenschichten verwendet wurde. Der gleiche Beschickungsblock und die gleiche Düse wurden in den nachfolgenden Experimenten auf Endlosfolienanlagen verwendet. Da die mechanischen Eigenschaften von PEN mit einer IV unter einen Wert von etwa 0,53 sinken, kann der Vergleich der Eigenschaften zwischen den vorherigen und nachfolgenden Beispielen irreführend sein.

BEISPIELE 104 BIS 105

[0111] Die Beispiele 104 und 105 sind Referenzbeispiele.

[0112] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Wirkung der IV auf die Dehnbarkeit.

[0113] Die Proben wurden für Dehnungsexperimente aus den Gussbahnen von Beispiel 3 (für Beispiel 104) und Beispiel 11 (für Beispiel 105) hergestellt. Diese Gussbahnen wurden ausgewählt, weil der einzige Unterschied zwischen ihnen die IV der verwendeten Harze war. Die Gussbahn von Beispiel 3 bestand aus PEN mit einer IV von 0,57 und PET mit einer IV von 0,80. Die Gussbahn von Beispiel 11 bestand aus PEN mit einer IV von 0,50 und PET mit einer IV von 0,72. Jede Gussbahn hatte PET in den äußersten Schichten, und bestand aus etwa 70% PEN.

[0114] Für jede Gussbahn wurde das UBSR wie in den Beispielen 50 bis 78 bei 150°C bestimmt. In Beispiel 104 betrug das UBSR 5,75. In Beispiel 105 wurde ein Wert von 5,25 bis 5,50 erhalten. Somit scheint eine höhere IV die verstärkte Dehnbarkeit zu fördern.

BEISPIELE 106 BIS 111

[0115] Die Beispiele 106 bis 111 sind Referenzbeispiele.

- [0116] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Wirkung der Gussbahnqualität auf die Dehnbarkeit.
- [0117] Die Proben wurden aus den Dehnungsexperimenten aus den Gussbahnen aus Beispiel 2 (für Beispiel 106) und Beispiel 90 (für Beispiel 107) hergestellt. Diese Gussbahnen wurden ausgewählt, weil sie sich nur dadurch unterschieden, dass die Bahn aus Beispiel 2 mit der Mehrschichtdüse hergestellt wurde, wohingegen die Bahn aus Beispiel 90 mit dem weniger rheologisch "versöhnlichen" Beschickungsblock hergestellt wurde. Die Bahn aus Beispiel 90 beinhaltete rheologisch bedingte Oberflächen-Mängel, wie es durch ihre Gussbahnbewertung "schlecht" in Tabelle 7 wiedergespiegelt wurde. Jede Gussbahn bestand aus 80% PEN und hatte PET als äußerste Schichten. Die in der Bahn verwendeten Harze hatten ebenfalls ähnliche IVs.
- [0118] Für jede Gussbahn wurde das UBSR wie in den Beispielen 62 bis 88 bei 150°C bestimmt. Im Beispiel 106 wurde das UBSR mit 6,00 bestimmt, der physikalischen Grenze der Dehnungsmaschine. In Beispiel 107 wurde eine UBSR von 5,25 erhalten. Somit scheinen die rheologisch bedingten Defekte eine negative Auswirkung auf die erhöhte Dehnbarkeit der Folien zu haben.
- [0119] Die Proben wurden für Dehnungsexperimente aus den Gussbahnen von Beispiel 91 (für Beispiel 108) und Beispiel 92 (für Beispiel 109) hergestellt. Diese Gussbahnen wurden ausgewählt, weil sie zusammen mit der Gussbahn aus Beispiel 90 (Beispiel 107), eine Reihe ausmachen, bei dem die einzigen signifikanten Unterschiede die IVs der verwendeten PEN-Harze sind und somit die Qualität der Gussbahnoberfläche. Das Gussbahn von Beispiel 90 enthielt PEN mit einer IV von 0,570, und wurde hinsichtlich der Oberflächenqualität aufgrund rheologisch bedingter Defekte als "schlecht" bewertet. Die Gussbahn von Beispiel 91 enthielt PEN mit einer IV von 0,520, und wurde hinsichtlich der Oberflächenaktivität auch als schlecht bewertet.
- [0120] Das Gussbahn von Beispiel 92 enthielt PEN mit einer IV von 0,473, und wurde hinsichtlich der Oberflächenaktivität als "gut" bewertet. Jede Gussbahn hatte PET als äußerste Schichten und bestand aus etwa 80% PEN.
- [0121] Für jede Gussbahn wurde das UBSR wie in den Beispielen 62 bis 88 beschrieben bei 150°C bestimmt. In Beispiel 107 war das UBSR 5,25, wie vorstehend erwähnt. In Beispiel 108 wurde ein Wert von 5,75 erhalten. In Beispiel 109 wurde ein Wert von 6,00 (Grenze der Dehnungsmaschine) erhalten. Da die Wirkung der IV des Harzes, die von den Beispielen 104 bis 105 veranschaulicht wird, vorhersagt, dass die UBSRs in die umgekehrte Reihenfolge fallen würde, wird gezeigt, dass die Oberflächenqualität dieser Beispiele ein noch wichtigerer Faktor bei der Förderung der erhöhten Dehnbarkeit der mehrschichtigen Folien ist.
- [0122] Die Proben wurden für Dehnungsexperimente aus den Gussbahnen von Beispiel 96 (für Beispiel 110) und Beispiel 99 (für Beispiel 111) hergestellt. Diese Gussbahnen wurden ausgewählt, weil der einzige Unterschied zwischen ihnen die IVs der verwendeten PEN-Harze ist, und somit die Qualität der Gussbahnoberfläche. Zusammen unterscheiden sie sich von der Reihe der Beispiele 107 bis 109 dadurch, dass sie 25 abwechselnde Schichten, wobei die äußerste Schicht doppelt so dick ist, statt 29 abwechselnde Schichten mit gleicher Dicke haben.
- [0123] Die Gussbahn von Beispiel 96 enthielt PEN mit einer IV von 0,570 und wurde hinsichtlich der Oberflächenqualität aufgrund flussbedingter Defekte als "schlecht" bewertet. Die Gussbahn von Beispiel 99 enthielt PEN mit einer IV von 0,485 und wurde hinsichtlich der Oberflächenqualität als "gut" bewertet. Jede Gussbahn hatte PET als äußerste Schichten und bestand aus etwa 80% PEN. Für jede Gussbahn wurde das UBSR wie in den Beispielen 62 bis 88 beschrieben bei 150°C bestimmt. In Beispiel 110 betrug das UBSR 5,50. In Beispiel 111 wurde ein Wert von 6,00 (Grenze der Dehnungsmaschine) erhalten. Die nachteilige Wirkung auf die Dehnbarkeit, die die Beispiele 107 bis 109 zeigten, scheint weiter auf diese Folien zuzutreffen, obgleich sie mit Oberflächenschichten doppelter Dicke hergestellt wurden.
- [0124] Die Ergebnisse der Beispiele 107 und 110 wurden weiter verglichen. Das höhere UBSR im Falle von Beispiel 110 (5,50 vs. 5,25) legt nahe, dass es eine vorteilhafte Dehnbarkeits-Wirkung von sekundärer Bedeutung aufgrund der Bereitstellung doppelt so dicker Oberflächenschichten auf den mehrschichtigen Folien gibt.

BEISPIELE 112 BIS 113

- [0125] Die Beispiele 112 und 113 sind Referenzbeispiele.
- [0126] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Wirkung der PEN IV auf das Modul. Das Modul wurde für die Folien, die auf ihr 150°C-UBSR gedehnt wurden, in den Beispielen 108 und 109 (Beispiele 112 bzw. 113) bestimmt. In Beispiel 112 betrug das Modul 1000 kpsi ($6,90 \times 10^6$ kPa) bei einem biaxialen Dehnungsverhältnis von 5,75. Das Modul wurde für Beispiel 113 auf 946 kpsi ($6,52 \times 10^6$ kPa) bei einem biaxialen Dehnungsverhältnis von 6,00 bestimmt. Das PEN-Harz mit höherer IV scheint zur Förderung eines höheren Moduls vorteilhaft zu sein und bewältigt in diesem Fall sogar den Nachteil bei der Dehnbarkeit.

BEISPIELE 114 BIS 117

- [0127] Die Beispiele 114, 115 und 117 sind Referenzbeispiele.
- [0128] Die folgenden Beispiele zeigen die Auswirkung der Auswahl des Oberflächenpolymers und des Aus-

maßes der Kristallinität von PET auf die Klarheit und die Reibungseigenschaften der mehrschichtigen PEN/PET-Folien. Die Beispiele veranschaulichen auch das Verhalten der Folien, in denen die PET-Schichten "eingespannt" sind.

[0129] Die Proben für die Beispiele 114 bis 117 wurden aus den Gussbahnen der Beispiele 1 (Einfachschicht PEN), 3 (71% PEN mit PET als "Oberflächen"-Polymer), 18, (71% PEN mit PEN als "Oberflächen"-Polymer) und 9 (Einfachschicht PET) hergestellt. Die ersten drei Proben wurden bei Bedingungen ähnlich zu den Beispielen 25 bis 35 auf biaxiale Dehnungsverhältnisse von 5,0 bei einer Dehnungstemperatur von 150°C gedehnt. Die vierte Folie aus reinem PET wurde in der Dehnungsvorrichtung bei 60°C befestigt, und bei 100°C auf ein biaxiales Dehnungsverhältnis von 4,0 gedehnt. Die Beispiele Nr. 114 (PEN), Nr. 116 (71% PEN mit PEN als "Oberflächen"-Polymer) und Nr. 117 (PET) ergaben jeweils optisch klare nicht-trübe Folien, wohingegen Beispiel Nr. 115 (71% PEN mit PET als "Oberflächen"-Polymer) Folien mit einer fleckenförmigen Trübung wie in den Beispielen 62 bis 88 ergab. Sämtliche mehrschichtigen Folien, selbst diejenigen, die als "klar" bezeichnet wurden, wiesen ein leicht irisierendes Aussehen auf, höchstwahrscheinlich aufgrund der Nähe der einzelnen Schichtendicke der gedehnten Folien zu den Wellenlängen des sichtbaren Lichts.

[0130] Es wurde beobachtet, dass die Proben von Beispiel 115 auch gleitfähig waren, wenn sie übereinander gefaltet und gegeneinander gerieben wurden. PEN- und PET-Folien (Beispiele Nr. 114 und 117) "blockieren" sich selbst hartnäckig und gleiten kaum bei Reibung. Überraschenderweise wies die mehrschichtige Folie mit den PEN-Außenschichten (Beispiel Nr. 116) ein Reibungsverhalten zwischen diesen beiden Extrema auf.

[0131] Ohne an irgend eine Theorie gebunden sein zu wollen nimmt man an, dass im Falle von mehrschichtigen Folien die erhöhte Temperatur von 150°C, die zur Dehnung von PEN erforderlich ist, dazu führt, dass die PET-Schichten beim Vorwärmen vor dem Beginn des Dehnens kristallisieren. Im Falle der Folien mit PET als äußerste Schichten brechen die kristallisierten PET-Oberflächenschichten während des Dehnungsschrittes auf und hinterlassen "Inseln" mit einer fleckigen Trübung auf der gedehnten Folie. Überraschenderweise wird keine Fleckenbildung oder Trübung beobachtet, wenn PEN als äußerste Schicht dient. Man nimmt an, dass die PET-Schichten beim Vorwärmen noch kristallisieren, dass jedoch das PET zieht, ohne dass es zum Versagen des kristallinen Zustandes kommt, wenn es zwischen den PEN-Schichten eingegrenzt ist.

BEISPIELE 118 BIS 121

[0132] Die Beispiele 118 und 120 sind Referenzbeispiele.

[0133] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Wirkung des Oberflächenpolymers auf die Dehnbarkeit und das Modul.

[0134] Es wurden Proben für die Dehnungsexperimente aus den Gussbahnen von Beispiel 99 (für die Beispiele 118 und 120) und Beispiel 103 (für die Beispiele 119 und 121) hergestellt. Diese Gussbahnen wurden dahingehend ausgewählt, dass der einzige Unterschied zwischen ihnen die Identität des Polymers in den beiden Außenflächenschichten war. Die Gussbahn von Beispiel 99 hatte 25 Schichten, wobei PET beide Außen- oder Oberflächenschichten bildete, wohingegen die Gussbahn von Beispiel 103 25 Schichten hatte, wobei PEN beide Oberflächenschichten bildete. Jede Probe bestand aus etwa 80% PEN.

[0135] Für jede Gussbahn wurde das UBSR wie in Beispiel 62 bis 88 beschrieben bei 150 und 145°C bestimmt. Die bei 145°C durchgeführten Beispiele erfolgten zur Auflösung des Dehnbarkeitsunterschieds zwischen den beiden Gussbahnen, da sich herausstellte, dass beide bis zur Maschinengrenze bei 150°C dehnbar waren. Für die Folien, die auf das gleiche Nenn-Streckverhältnis bei 150°C gezogen wurden, wurde das tatsächliche Streckverhältnis durch das Verschieben der Tintenmarkierung bestimmt. Das Modul wurde ebenfalls bestimmt. Beide sind als Werte angegeben, die über MD und TD gemittelt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 gezeigt.

TABELLE 8

Beispiel Nr.	Gussbahn Nr.	"Außen"- Polymer	Dehn.- Temp. (°C)	ultim. biaxiales Dehnungs- verhältnis	tats. Dehnungs- verhältnis	Modul, kpsi (106 kPa)
118	99	PET	145	5,25		
119	103	PEN	145	5,50		
120	99	PET	150	>6,00	5,70	1018 (7,02)
121	103	PEN	150	>6,00	5,89	1037 (7,15)

[0136] Diese Ergebnisse zeigen, dass die Dehnungsunterschiede zwischen ansonsten identischen Gussbahnen nur aufgrund der Auswahl des Polymers der Oberflächenschicht klein sind. Die PEN-Oberflächenschichten scheinen leicht erhöhte Dehnbarkeit, einen gleichförmigeren Zug (d. h. ein tatsächlicheres Dehnungsverhältnis, das näher am Nennwert liegt) und ein leicht höheres Modul fördern. Die Folien mit PEN-Außenschichten waren wie bei den Beispielen 114 bis 117 ebenfalls klar, wobei die Folien mit der PET-Oberfläche ungleichmäßige Flecken einer eisgrauen Trübung aufwiesen.

[0137] Das Unterbringen des PET mit niedrigerer Tg an den Oberflächenschichten bietet einige praktische Herausforderungen in einem kontinuierlichen Verfahren, insbesondere bei einer Längsorientierungsvorrichtung oder einer Spannvorrichtung, wobei die Folie über ihre Breite oder an den Rändern Metallteile berührt, die auf eine Temperatur erhitzt wird, die zum Dehnen des PEN mit der höheren Tg hinreichend hoch ist. Da die Ergebnisse dieser Beispiele keinen Vorteil der Unterbringung von PET an den Oberflächenschichten bieten, setzen sämtliche nachfolgenden Beispiele Konstruktionen mit "PEN-Oberfläche" ein.

BEISPIELE 122 BIS 124

[0138] Die folgenden Beispiele zeigen die Produktion der erfindungsgemäßen Folie in einer kontinuierlichen Weise auf einer Folienanlage.

[0139] Ein PET-Harz mit einer IV von 0,50 wurde hergestellt, und bei etwa 149°C getrocknet. Ein PET-Harz (Goodyear Traytuf 8000C) wurde erhalten, das eine IV von 0,80 hatte, und wurde bei etwa 135°C getrocknet. Das PEN wurde auf einem 2½" Einzelschneckenextruder bei einer Temperatur von etwa 293°C extrudiert, wobei die Nachextruder-Ausrüstung in dem PEN-Schmelzzug bei etwa 282°C gehalten wurde. Das PET wurde auf einem 1-¾" Einzelschneckenextruder bei einer Temperatur von etwa 277°C extrudiert, wobei die Nachextruder-Ausrüstung in dem PET-Schmelzzug bei etwa 266°C gehalten wurde. Getriebepumpen wurden zur Kontrolle des Extrudatflusses verwendet. Beide Schmelzströme wurden mit Filtern des Kerzentyps mit 40 µm Porendurchmesser filtriert, und isolierte erhitzte Rohre mit ¾ Zoll Halsdurchmesser wurden zur Beförderung der Polymerschmelzen zum Beschickungsblock verwendet.

[0140] Es wurde der gleiche Beschickungsblock-Einsatz wie in den Beispielen 89 bis 103 verwendet, und wurde wie zuvor zugestopft, so dass eine 25-schichtige Konstruktion erhalten wurde, deren äußerste Schichten doppelte Dicke aufwiesen. Der Beschickungsblock wurde so beschickt, dass er PEN als äußerste Schichten unterbrachte. Das PEN:PET-Verhältnis betrug 80 : 20, bezogen auf das Gewicht, und der Gesamt-Durchsatz betrug etwa 130 lbs/Std. Die gleiche 12" breite Foliendüse wie in den Beispielen 89 bis 103 wurde verwendet. Es erfolgte elektrostatisches Pinning. Der Beschickungsblock wurde bei einer Temperatur von etwa 282°C gehalten, und die Düse wurde bei einer Temperatur von etwa 288°C gehalten. Die Gusswalze wurde bei einer Temperatur von etwa 52°C gehalten. Die Gusswalzengeschwindigkeit wurde bei einer Temperatur von etwa 52°C gehalten. Die Gusswalzengeschwindigkeit wurde so eingestellt, dass eine Gussbahndicke von 12 bis 13 Mil bereitgestellt wurde.

[0141] Mit Hilfe einer "Längsorientierungsvorrichtung" wurde die Gussbahn in der Maschinenrichtung zwischen den bei verschiedenen Geschwindigkeiten angetriebenen Walzen gedehnt. Die langsamer laufenden Walzen wurden bei etwa 138°C gehalten, und die nachfolgenden Mitläuferwalzen wurden bei etwa 143°C gehalten. Das Nenndehnungsverhältnis in diesem Schritt, bestimmt durch den Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten der angetriebenen Walzen, betrug 1,30. Die schnelleren (Kühl)-Walzen wurde bei etwa 24°C gehalten.

[0142] Die Folie wurde anschließend sowohl in Maschinenrichtung als auch in Querrichtung mit einer Spann-

vorrichtung gedehnt, die ein gleichzeitiges biaxiales Dehnen ausüben konnte. Die Spanngerät-Ofen- und Dehnungszonen wurden beide bei etwa 163°C gehalten. Die Vorwärmzone hatte eine Länge von 9,8 Fuß (3,0 m), wobei eine Verweildauer in der Vorwärmzone von etwa 18 sec. bei diesen Bedingungen bereitgestellt wurde. Die Folie wurde weiter auf Dehnungsverhältnisse von 4,40 und 4,89 in Maschinen- bzw. Querrichtung nominell gedehnt (wie es durch die Verschiebung der Spannköpfe gemessen wurde). Die Dehnungszone hatte eine Länge von 8,2 Fuß (2,5 m), so dass eine Verweildauer von etwa 6 sec. bei diesen Bedingungen in der Dehnungszone geschaffen wurde.

[0143] Die Folie wurde unter Spannung in der Spannvorrichtung wärmegehärtet. Die beiden Wärmehärtungszonen der Spannvorrichtung wurden bei etwa 216 und 199°C gehalten. Vor der Entnahme aus den Spannvorrichtungsklammern wurde die Folie in einer Kühlzone gekühlt, die bei etwa 54°C gehalten wurde. Tintenmarkierungen wurden auf der Gussbahn gezogen, um die tatsächlichen Dehnungsverhältnisse in der Mitte der Folienbahn zu messen. Die endgültigen Dehnungsverhältnisse betrugen 5,81 und 5,50 in Maschinen- bzw. Querrichtung. Die Folie war überraschenderweise etwas trüb, obwohl PEN-Außenschichten vorlagen. Zudem war die Folie dieses Beispiels eher nicht leicht und gleichmäßig über ihre gesamte Oberfläche irisierend, wie es bei fast allen Proben der Labor-Dehnungsvorrichtung beobachtet wurde, sondern hatte leicht gefärbte Bänder, die in Maschinenrichtung liefen, möglicherweise aufgrund einer geringeren Dicke und/oder unterschiedlicher Orientierung quer über die Bahn. Die physikalischen Eigenschaften der Folie von Beispiel 122 sind in Tabelle 9 aufgeführt.

[0144] In Beispiel 123 wurde die schnelle Walze der Längsorientierungsvorrichtung so eingestellt, dass ein Streckverhältnis von 1,34 bereitgestellt wurde. Das Nennstreckverhältnis der Spannvorrichtung in Maschinen- und Quervorrichtung betrug 4,40 bzw. 5,12. Sämtliche anderen Bedingungen waren unverändert. Die Dehnungsverhältnisse der fertigen Folie, wie sie durch das Verschieben der Tintenmarkierungen gemessen wurden, betrugen 5,99 und 5,95 in Maschinenbzw. Querrichtung. Diese Folie war gleichermaßen trüb und mit Farbbändern versehen. Die physikalischen Eigenschaften der Folie sind in der Tabelle 9 aufgeführt.

[0145] In Beispiel 124 wurden die Temperaturen in der Simultan-Biaxial-Spannvorrichtung verändert. Die anderen Bedingungen waren wie zuvor. Bei Vorwärm- und Dehnungsvorrichtungen von etwa 168°C bzw. 149°C an der Spannvorrichtung wurden gemessene Dehnungsverhältnisse von 6,14 bzw. 6,11 in Maschinen- bzw. Querrichtung erhalten. Diese Folie war weniger trüb als die beiden zuvor beschriebenen. Die physikalischen Eigenschaften der Folie sind in Tabelle 9 aufgeführt.

TABELLE 9

Beispiel Nr.		122	123	124
L.O.-Dehnungsverhältnis		1,30	1,34	1,34
Vorwärmtemp. a.d. Spannvorrichtung	°C	163	163	168
Dehnungstemp. a.d. Spannvorrichtung	°C	163	163	149
MD-Dehnungsverh. a.d. Spannvorrichtung		4,40	4,40	4,40
TD-Dehnungsverh. a.d. Spannvorrichtung		4,89	5,12	5,12
Folien-Stärke	Mil	0,363	0,340	0,306
tatsächliches Dehnungsverhältnis (MD)		5,81	5,99	6,14
tatsächliches Dehnungsverhältnis (TD)		5,50	5,95	6,11
Grünmodul (MD)	kpsi (10 ⁶ kPa)	890 (6,14)	792	760
Grünmodul (TD)	kpsi (10 ⁶ kPa)	906 (6,25)	925	898
Modul (MD)	kpsi (10 ⁶ kPa)	966 (6,66)	1015	962
Modul (TD)	kpsi (10 ⁶ kPa)	1019 (7,03)	995	1078
CTE (MD)	(ppm/°C)	15,91	10,38	15,28
CTE (MD)	(ppm/°C)	11,53	10,25	10,53
CHE (MD)	(ppm/%RH)	11,03	9,53	8,78
CHE (TD)	(ppm/%RH)	8,82	8,67	7,43
65°C/72 Std. Schrumpfung (MD)	(%)	0,16	0,16	0,13
65°C/72 Std. Schrumpfung (TD)	(%)	0,18	0,17	0,17
150°C/15 Min. Schrumpfung (MD)	(%)	2,34	2,60	1,65
150°C/15 Min. Schrumpfung (TD)	(%)	2,84	2,92	2,35
Aussehen		trüb	trüb	weniger trüb

[0146] Diese Ergebnisse zeigen, dass man durch das beschriebene Verfahren eine erfindungsgemäße Folie in einer kontinuierlichen Weise auf einer Folienanlage herstellen kann. Die Modulwerte, die jedoch niedriger als bei Beispiel 37 waren, und die CTE-Werte, die höher als bei Beispiel 60 waren, dienen der Veranschaulichung, dass die Bedingungen, die in diesen drei Beispielen gegeben wurden, nicht die Optimalbedingungen waren, und dass der Fachmann vernünftigerweise erwarten kann, diese Eigenschaften über die geeigneten Einstellung der Verfahrensbedingungen zu verbessern.

[0147] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Wirkung der Temperaturen der Längsorientierungsvorrichtung und der Dehnungsvorrichtung auf die Verarbeitbarkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

[0148] In Beispiel 125 wurde die Längsorientierungsvorrichtung mit den erhitzten Walzen betrieben, die bei etwa 149 und 154°C gehalten wurden. Bei diesen Bedingungen neigte die Bahn zur Entwicklung einer Schlaffstelle, die nur durch Erhöhung des Streckverhältnisses auf 1,6 oder mehr aufgehoben wurde. Die Folie konnte somit nicht erfolgreich auf die unteren Streckverhältnisse in Maschinenrichtung der früheren Beispiele bei diesen Bedingungen gedehnt werden, konnte jedoch auf höhere Streckverhältnisse in Maschinenrichtung gezogen werden.

[0149] In Vergleichsbeispiel 1 wurden die Walzentemperaturen in der Längsorientierungsvorrichtung weiter auf etwa 160 bis 166°C erhöht. Bei diesen Bedingungen begann die Bahn an den Walzen zu haften und es konnte keine gedehnte Folie erhalten werden.

[0150] In Vergleichsbeispiel 2 wurden die Temperaturen der Vorwärm- und Dehnungszonen der Spannvorrichtung bei etwa 177°C gehalten. Bei diesen Bedingungen wurde die Bahn durch die Luftverwirbelungen in der Spannvorrichtung weggeblasen und konnte nicht gedehnt werden.

[0151] In Vergleichsbeispiel 3 wurden die Temperaturen der Vorwärm- und Dehnungszonen der Spannvorrichtung bei etwa 149°C gehalten. Bei diesen Bedingungen neigte die Bahn beim Versuch auf ähnliche Streckverhältnisse wie bei den vorstehenden Beispielen zu ziehen, dazu, aus den Spannköpfen in der Spannvorrichtung zu gleiten, und konnte nicht erfolgreich gedehnt werden.

BEISPIELE 126 BIS 134

[0152] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Wirkung der Verfahrensparameter auf die Wärmeschrumpfung der Folien.

[0153] Eine Reihe von Beispielen in der Form eines entworfenen Experimentes wurde hergestellt, um Bedingungen aufzufinden, bei denen die irreversible Wärmeschrumpfung gesenkt werden konnte. Die Bedingungen waren wie in Beispiel 122 oben, mit folgenden Ausnahmen: das PET-Harz wurde bei etwa 132°C getrocknet. Der Gesamt-Durchsatz betrug etwa 100 lbs/Std. ($1,26 \times 10^{-2}$ kg/sec) bei 80 Gew.%. Der Beschickungsblock wurde bei etwa 282°C und die Düse bei etwa 288°C gehalten. Die Temperatur der Heizwalzen auf der Längsorientierungsvorrichtung wurde so eingestellt, dass ihre Effizienz bei der Erwärmung der Bahn verbessert wurde, und wurde auf etwa 118°C für die langsameren Walzen und 124°C für die Mitläuferwalzen eingestellt. Das Dehnungsverhältnis in Maschinenrichtung in der Längsorientierungsvorrichtung wurde auf 1,35 eingestellt. Die Dehnungsverhältnisse in der Dehnungszone der Spannvorrichtung betrugen 4,40 in der Maschinenrichtung und 4,62 in Querrichtung, wie es durch die Trennung der Spannköpfe bestimmt wurde.

[0154] Bei diesen Beispielen wurden drei Verfahrensparameter variiert: (1) die Temperatur der ersten Wärmehärtungszone (T_{HS1}); (2) die Temperatur der zweiten Wärmehärtungszone (T_{HS2}); und (3) das Ausmaß an Entspannung, das durch Einstellung der Spannvorrichtung-Schienen in Querrichtung zulässig war.

[0155] Das Design der Spannvorrichtung ermöglicht die Trennung der Schienen, die zwischen dem Ausgang der Dehnungszone und dem Ausgang der Spannvorrichtung verengt werden soll. Die Schienen wurden so eingestellt, dass das Dehnungsverhältnis der Folie beim Durchqueren der Wärmehärtungszonen kontinuierlich abnahm. Der "Entspannungs"-Parameter ist ausgedrückt als das Dehnungsverhältnis in Querrichtung, bestimmt durch die Spannkopf-Verschiebung, auf der Basis der Positionen am Eingang und am Ausgang der Spannvorrichtung (SR_{REL}). Untere Entspannungsniveaus werden somit durch SR_{REL} -Werte ausgedrückt, die näher an 4,62 (höhere Werte) liegen.

[0156] Ein faktorielles 2^3 -Design mit Mittelpunkt wurde durchgeführt. Die unteren und oberen Werte für die drei Verfahrensparameter waren wie folgt: T_{HS1} : 193 und 216°C; T_{HS2} : 193 und 216°C; SR_{REL} : 4,49 und 4,23. Der Mittelpunkt hatte Werte für die drei Parameter von 204°C, 204°C bzw. 4,36.

[0157] Sämtliche Folien waren etwa 0,35 Mil dick. Das "Grünmodul" wurde durch Zugtest bestimmt. Irreversible Wärmeschrumpfung wurde mit dem vorstehend beschriebenen 150°C/15 min-Test bestimmt. Jede dieser Messungen erfolgte in Maschinen- und Querrichtungen. Die Trübung wurde ebenfalls gemessen. Jeder aufgeführte Wert ist der Durchschnitt von zwei Tests. Die Ergebnisse stehen in Tabelle 10.

TABELLE 10

Bsp. Nr.	T _{HS1} °C	T _{HS2} °C	SR _{REL}	Grün-Mod. MD, kpsi (10 ⁶ kPa)	Grün-Mod. TD, kpsi (10 ⁶ kPa)	150°C/ 15 min Schrumpf. MD, %	150°C/ 15 min Schrumpf. TD, %	Trüb. %
126	204	204	4,36	721 (4,97)	728 (5,02)	1,95	0,50	10,30
127	216	216	4,49	668 (4,61)	771 (5,32)	1,70	1,00	12,70
128	216	193	4,49	710 (4,90)	770 (5,31)	1,55	1,45	8,55
129	193	193	4,49	746 (5,14)	820 (5,65)	2,75	2,00	7,70
130	193	216	4,49	775 (5,34)	799 (5,51)	1,00	0,95	6,70
131	193	216	4,23	777 (5,36)	740 (5,10)	0,85	0,25	9,05
132	216	216	4,23	753 (5,19)	721 (4,97)	1,05	0,10	8,75
133	216	193	4,23	739 (5,10)	740 (5,10)	1,50	-0,50 ¹	8,90
134	193	193	4,23	739 (5,10)	767 (5,29)	2,65	0,35	14,80

¹ Der negative Wert für die irreversible Wärmeschrumpfung in Querrichtung für Beispiel 133 zeigt, dass sich die Probe tatsächlich irreversibel bei Wärmebehandlung ausdehnte.

[0158] Statistische Standardanalysen des Designs ergaben, dass die in einem durch die Änderungen der Verfahrensbedingungen statistisch mit signifikanten Ausmaß betroffenen gemessenen Folieneigenschaften in der Reihenfolge abnehmender Signifikanz die Folienschrumpfung in Querrichtung, die Folienschrumpfung in Maschinenrichtung und das Modul in Querrichtung waren. Die Veränderungen der Trübung und des Moduls in Maschinenrichtung waren statistisch nicht signifikant.

[0159] Die Wirkungen der Temperatur der Wärmehärtungszone #1 ("A"), der Temperatur der Wärmehärtungszone #2 ("B") und der Entspannung ("C") auf die Schrumpfung in Querrichtung waren wie die "AB"- und "BC"-Wechselwirkungen alle statistisch signifikant. Die "AC"-Wechselwirkung ist geringfügig signifikant.

[0160] Die Wirkungen von "A" und "B" auf die Schrumpfung in Maschinenrichtung waren wie die "AB"-Wechselwirkung statistisch signifikant. Die Wirkung von "C" war nicht statistisch signifikant.

[0161] Die Wirkungen von "A" und "C" auf das Modul in Querrichtung war statistisch stark signifikant, wohingegen die Wirkung von "B" geringfügige Signifikanz aufwies. Keine der Wechselwirkungen waren signifikant.

[0162] Für die Schrumpfung in Maschinenrichtung führt daher das höchste Entspannungsniveau zu einer allgemeinen Verbesserung, und ein genauerer gewünschter Wert für die Schrumpfung kann durch Einstellung der Wärmehärtungstemperaturen erzielt werden. Keine Schrumpfung in Querrichtung ist ebenfalls erzielbar. Für die Schrumpfung in Maschinenrichtung führt das höhere Temperaturniveau der Wärmehärtungszone #2 zu einer allgemeinen Verbesserung, wohingegen die Temperatur der Wärmehärtungszone #1 eine zusätzliche Kontrollmaßnahme bietet. Das Modul in Querrichtung profitiert nicht überraschend am meisten von einem niedrigen Entspannungsniveau, jedoch ist eine niedrige Temperatur in der Wärmehärtungszone #1 ebenfalls vorteilhaft.

[0163] Über den untersuchten Bereich wurde somit gefunden, dass die Kombination einer niedrigen Temperatur in der Wärmehärtungszone #1, einer hohen Temperatur in der Wärmehärtungszone #2 und einer großen Entspannung zur besten Gesamtregulation der Schrumpfung in beiden Richtungen führt, wobei das Modul in Querrichtung etwas abnimmt, jedoch keine statistisch signifikanten nachteiligen Auswirkungen auf alle anderen gemessenen Eigenschaften hat.

BEISPIELE 135 BIS 137

[0164] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Oberflächenrauheit kontinuierlicher Verfahrensfolien mit

PEN in den äußersten Schichten.

[0165] Bei der Untersuchung stellte sich heraus, dass sämtliche Folien der Beispiele 122 bis 124 sehr leicht glitten, wenn sie über sich selbst zusammengefasst wurden, obwohl PEN statt PET in den äußersten Schichten vorlag. Dies war ein sehr unerwartetes Ergebnis, da es bei der im Labor hergestellten Folie von Beispiel 116 nicht beobachtet wurde, und da die fraglichen Folien keines der teilchenförmigen "Gleitmittel" enthielten, die gewöhnlich im Fachgebiet der Polyesterfolienherstellung zur Bereitstellung von Reibungs-"Gleit"-eigenschaften verwendet werden. Daher wurden Messungen der Oberflächenrauheit mittels Interferometrie- und Rodenstock-Methoden vorgenommen. Die statischen und kinetischen Reibungskoeffizienten wurden ebenfalls bestimmt. Diese Messungen sind ebenfalls in den Beispielen 135 bis 137 in Tabelle 11 zusammengefasst.

BEISPIELE 138 BIS 141

[0166] Die Beispiele 138 und 140 sind Referenzbeispiele.

[0167] Die nachstehenden Beispiele veranschaulichen den Unterschied der Oberflächenrauheit und des Reibungsverhaltens der auf der Folienanlage hergestellten Folien, verglichen mit den im Labor hergestellten Folien.

[0168] Zum Vergleich mit den Beispielen 135 bis 137 wurden Proben für das Dehnen im Labor aus den Gussbahnen von Beispiel 1 (PEN), Beispiel 103 (78% PEN mit PEN-Außenschichten) und Beispiel 99 (80% PEN mit PET-Außenschichten) hergestellt. Die Proben wurden unter den in den Beispielen 25 bis 35 beschriebenen Bedingungen auf Dehnungsverhältnisse von 5,5, 6,0 bzw. 6,0 gedehnt, so dass die Beispiele 138 bis 140 erhalten wurden.

[0169] Eine zusätzliche Probe der Gussbahn von Beispiel 103 wurde durch eine Methode gedehnt, die eigentlich zur genaueren Nachahmung der Folienanlagenbedingungen der Beispiele 122 bis 124 vorgesehen waren. Nach der üblichen Vorwärmung bei 150°C für 45 sec. wurde die Probe nur in Maschinenrichtung bei einer Rate von 100%/sec und bei einer Temperatur von 150°C auf ein Dehnungsverhältnis von 1,364 gedehnt. Die Probe wurde dann sofort in beide Richtungen gleichzeitig auf ein Dehnungsverhältnis in Querrichtung von 6,00 und ein Gesamtdehnungsverhältnis in Maschinenrichtung (bezogen auf die ursprüngliche ungedehnte Länge) von 6,00 gedehnt. Dieses erforderte ein zusätzliches Dehnen in Maschinenrichtung in diesem Schritt von 6,00/1,364 oder 4,40. Die Rate der Dehnung in Querrichtung betrug 100%/sec., und die Rate der Dehnung in Maschinenrichtung wurde so eingestellt, dass die Dehnung in beiden Richtungen gleichzeitig aufhörte. Es gab keine Pause zwischen dem Ende der Dehnung nur in Maschinenrichtung und dem Beginn des gleichzeitig erfolgenden Dehnungsschrittes. Diese Folie ist Beispiel 141.

[0170] Die gleichen Analysen wurden wie für die Beispiele 135 bis 137 hergestellt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle 11 aufgeführt. In den Spalten der Interferometrie- und Rodenstockdaten stehen die beiden Zahlen für zwei Seiten jeder Folienprobe.

TABELLE 11

Bsp. Nr.	Dehn.-Verfahren	% PEN	Außen Schicht-Polymer	Interferometrie Ra (nm)	Interferometrie Rq (nm)	Rodenstock Ra (nm)	Rodenstock Rq (nm)	stat. COF	kinet. COF
135	Folien-Anlage	80	PEN	12,83 13,88	21,87 20,26	47 40	79 71	0,66	0,38
136	Folien-Anlage	80	PEN	9,06 11,51	10,47 17,93	39 34	63 57	0,80	0,48
137	Folien-Anlage	80	PEN	19,50 21,26	27,11 31,44	53 65	93 112	0,61	0,44
138	Labor-Dehnvorr.	PEN Kontrolle	PEN	3,29 6,31	3,92 7,72	8 9	10 14	3,20	außerh. d. Messb.
139	Labor-Dehnvorr.	78	PEN	3,49 5,53	4,74 6,75	18 16	30 21	1,92	0,88
140	Labor-Dehnvorr.	80	PET	außerh. d. Messber.	außerh. d. Messber.	134 194	234 359	0,35	0,29
141	Labor-Dehnvorr./Anlagen-Simulation	78	PEN	3,79 4,98	4,84 8,91	14 15	18 21	1,11	0,70

[0171] Die in der Tabelle 11 dargestellten Ergebnisse zeigen klar, dass es einen unerwarteten Unterschied in der Oberflächenrauheit und dem Reibungsverhalten der auf der Folienanlage hergestellten Folien im Vergleich zu den im Labor hergestellten Folien gibt.

[0172] Die PEN-Kontrolle (Beispiel 138) ist wie es für eine Polyesterfolie ohne zugegebenes Gleitmittel erwartet wird, ziemlich glatt, und weist außergewöhnlich hohe Reibungskoeffizienten auf. Die im Labor hergestellte mehrschichtige Folie mit PEN-Oberfläche (Beispiel 139) ist fast genauso glatt. Der Unterschied zwischen der im Labor hergestellten Folie und der PEN-Kontrolle ist am besten ersichtlich an den Rodenstock-Zahlen, die gegenüber der Krümmung über einen weiten Bereich der Probenoberfläche nicht so empfindlich sind, wie die niedrigen Werte der Oberflächenrauheit. Die Reibungskoeffizienten sind ebenfalls etwas niedriger, obwohl sie immer noch hoch sind. Die im Labor hergestellte mehrschichtige Folie mit PET-Oberfläche (Beispiel 140) zeigt außergewöhnlich hohe Oberflächenrauheit, wie man es von ihrem eisgrauen oder trüben Aussehen und folglich niedrigen Reibungskoeffizienten erwarten würde.

[0173] Die auf der Folienanlage hergestellten Folien mit PEN-Oberfläche (Beispiele 135 bis 137) zeigen, überraschenderweise, klar Oberflächenrauheits- und Reibungseigenschaften zwischen den Laborfolien ähnlicher Zusammensetzung und den Laborfolien mit PET-Oberfläche. Die Dehnungsbedingungen von Beispiel 141 ahmen die Folienanlage-Bedingungen genauer nach, jedoch ähneln ihre Oberflächen- und Reibungseigenschaften stärker denen der anderen im Labor hergestellten Folie (Beispiel 139) als die Beispiele, die in der Folienanlage hergestellt wurden.

[0174] Diese Unterschiede sind besser in den Fig. 9 bis 14 ersichtlich, die dreidimensionale Plots der Interferometriedaten der Beispiele 135 bis 139 bzw. 141 zeigen. Diese Figuren zeigen qualitativ, dass die PEN-Kontrollfolie von Beispiel 138 und Fig. 12 eindeutig die glatteste ist, gefolgt von den Laborfolien mit PEN-Oberfläche der Beispiele 139 und 141 und den Fig. 13 und 14, die einander stark ähneln. Die Folienanlagefolien der Beispiele 135 bis 137 und der Fig. 9 bis 11 sind erheblich rauer, und ähneln qualitativ ebenfalls einander. Die Folie mit PET-Oberfläche von Beispiel 140 ist schließlich zu rau, als dass sie durch Interferometrie messbar wäre.

BEISPIEL 142

[0175] Das Beispiel 142 ist ein Referenzbeispiel.

[0176] Das folgende Beispiel veranschaulicht die Gusswirkung auf die Oberflächenrauheit.

[0177] Etwas von der Gussbahn aus der Folienanlage, das unter den in Beispiel 122 aufgeführten Bedingungen hergestellt wurde, wurde vor den In-Line-Dehnungsschritten gesammelt und zurückgehalten. Zur Bestimmung, ob die ungewöhnliche Oberflächenrauheit, die in den fertigen Folien beobachtet wurde bereits in der Gussbahn vorhanden war, wurde eine Probe durch Interferometrie analysiert. Die Ra- und Rq-Werte betrugen

4,49 und 5,50 nm auf einer Seite und 4,89 und 6,53 nm auf der anderen Seite. Es wurde geschlossen, dass die hohe Oberflächenrauheit nicht auf das Foliengießverfahren zurückzuführen war.

BEISPIELE 143 BIS 146

[0178] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Wirkung der Längsorientierung auf die Oberflächenrauheit.

[0179] Zur Bestätigung, dass die Oberflächenrauheit nicht direkt durch das Längsorientierungsverfahren verursacht wurde, wurden Rodenstock-Oberflächenmessungen an einer Folienprobe durchgeführt, die überhaupt ohne Dehnung hinter dem Gießrad aufgewickelt wurde, und an drei Folienproben, die hinter der Längsorientierungsvorrichtung ohne Spannvorrichtung-Dehnung, gesammelt wurden. Ansonsten wurden die Bedingungen der Anlage der Beispiele 126 bis 134 verwendet. Die Bedingungen sind in Tabelle 12 gezeigt.

TABELLE 12

Beispiel Nr.	T _{LO} (°C)	SR _{LO}	Rodenstock Ra (nm)
143	keine	keine	19
144	116	1,34	18
145	121	1,34	15
146	138	1,34	15

[0180] Da die längsorientierten Folien (Beispiele 144 bis 146) alle glatter sind als die Gussbahn (Beispiel 143), wird bestätigt, dass das Aufrauen der Folie innerhalb der Spannvorrichtung auftritt und nicht mit der Rauheit der längsorientierten Bahn zusammenhängt.

BEISPIELE 147 BIS 148

[0181] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Wirkung der Wärmehärtung auf die Oberflächenrauheit.

[0182] Bei den vorstehenden Beispielen war keine der Laborfolien, die auf Oberflächenrauheit untersucht wurden, wärmegehärtet. Zur Untersuchung der Möglichkeit, dass die unerwartete Oberflächenrauheit der Folienanlagefolien der Beispiele 135 bis 137 durch den Wärmehärtungsschritt verursacht wurde, wurden zwei weitere Proben für die Labordehnung aus der Gussbahn hergestellt, dass von dem Folienbahn-Beispiel 122 erhalten wurde. Gleichzeitige biaxiale Dehnungsexperimente wurden bei Bedingungen ähnlich wie bei den Beispielen 25 bis 35 auf ein biaxiales Dehnungsverhältnis von 5,75 durchgeführt. Eine Folienprobe (Beispiel 147) wurde wie hergestellt untersucht. Die andere (Beispiel 148) wurde auf einem Rahmen wärmegehärtet, wobei die Wärmehärtungsbedingungen der Beispiele 39 bis 40 verwendet wurden, und wurde anschließend auf Oberflächenrauheit und COF untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 gezeigt.

TABELLE 13

Beispiel Nr.	wärme-gehärtet?	Interferometrie Ra (nm)	Interferometrie Rq (nm)	Rodenstock Ra (nm)	Rodenstock Rq (nm)	statischer COF	kinetischer COF
147	Nein	3,18 4,28	4,04 5,23	16 18	22 26	4,04	außerhalb d. Messber.
148	Ja	2,65 2,80	3,55 3,95	11 12	15 30	3,15	außerhalb d. Messber.

[0183] Den Daten zufolge hatte die Wärmehärtung keine aufrauende Wirkung auf die Folie, und kann sogar etwas für die Reduktion der Oberflächenrauheit verantwortlich sein.

[0184] Angesichts der Beispiele 135 bis 148 scheint die unerwartete Oberflächenrauheit, die für die Folien-

anlagefolien beobachtet wurde, welche kein bestimmtes Gleitmittel enthielten, die gewöhnlich in biaxial orientierten Polyesterfolien verwendet werden, nicht auf dem Foliengießverfahren, dem simultanen biaxialen Dehnungsverfahren (sogar wenn es ein Vordehnen in Maschinenrichtung stattfindet) oder dem Wärmehärtungsverfahren zu beruhen.

BEISPIELE 140 BIS 191

[0185] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Wirkung der Vorwärmung der Spannvorrichtung auf die Trübung und Rauheit.

[0186] Zusätzliche Ergebnisse wurden bei den Bedingungen der Beispiele 126 bis 134 durchgeführt, um zu bestimmen, welche der Verfahrensvariablen, wenn überhaupt, signifikante Auswirkungen auf die Oberflächenrauheit der Folie hatte, wie es durch die Trübungsmessung charakterisiert wurde.

[0187] Die untersuchten Verfahrensvariablen waren die Temperatur der erhitzten Walzen in der Längsorientierungsvorrichtung (T_{LO}), das Dehnungsverhältnis in der Längsorientierungsvorrichtung (SR_{LO}), die Temperatur in der Vorwärmzone der Spannvorrichtung (T_{PH}), die Temperatur in der Dehnungsvorrichtung der Spannvorrichtung (T_{STR}), die Temperatur in der ersten Wärmehärtungszone der Spannvorrichtung (T_{HS1}), die Temperatur der zweiten Wärmehärtungszone der Spannvorrichtung (T_{HS2}), das Dehnungsverhältnis in Querrichtung in der Dehnungszone der Spannvorrichtung, wie es durch die Spannkopftrennung gemessen wurde (SR_{TD}), und das Dehnungsverhältnis in Querrichtung nach der Entspannung, wie es durch die Spannkopftrennung am Ausgang der Spannvorrichtung (SR_{REL}) gemessen wurde.

[0188] In der Längsorientierungsvorrichtung wurden die Mitläuferwalzen durchgehend bei einer 6°C wärmeren Temperatur gehalten als die langsam getriebenen Walzen. Somit ist nur die Temperatur der angetriebenen Walzen in der Tabelle 14 aufgeführt. Bei einigen Beispielen wurde die Längsorientierungsvorrichtung zusammen überbrückt, so dass die Auswirkung der alleinigen Verwendung der simultanen biaxialen Spannvorrichtung zur Dehnung der Folie untersucht wurde.

[0189] Die Tabelle 14 enthält die Experimentalbedingungen, die gemessenen Werte für die Trübung und einige gemessenen Werte für die Oberflächenrauheit. Die letzteren wurden durch das Rodenstockverfahren erhalten und repräsentieren den Durchschnittswert für beide Seiten. Die Tabelle ist in der Reihenfolge der steigenden Temperatur der Vorwärmzone angeordnet und einige der Beispiele 126 bis 134 sind der Verdeutlichung halber aufgeführt.

TABELLE 14

Bsp. Nr.	T _{LO} (°C)	SR _{LO}	T _{PH} (°C)	T _{STR} (°C)	T _{HS1} (°C)	T _{HS2} (°C)	SR _{TD}	SR _{REL}	Trüb. (%)	Rod'c Ra(nm)
149	keine	keine	153	153	193	216	4,38	4,02	1,1	
150	102	1,31	154	156	182	216	4,40	4,03	1,1	
151	keine	keine	157	156	193	216	4,38	4,02	1,8	
152	keine	keine	157	156	193	216	4,62	4,24	1,8	
153	102	1,31	159	156	177	216	4,40	4,03	2,6	
154	118	1,41	160	160	216	199	4,98	4,98	4,6	
155	102	1,31	161	156	177	216	4,40	4,03	3,7	
156	keine	keine	161	156	193	216	4,62	4,24	4,2	27
157	118	1,35	161	160	204	193	4,48	4,48	5,3	
158	118	1,34	161	160	215	198	4,98	4,98	5,8	
159	118	1,44	161	160	215	198	4,48	4,48	6,3	
160	124	1,41	161	160	215	198	4,98	4,98	8,4	
161	118	1,34	161	160	215	198	4,48	4,48	13,5	
162	118	1,34	161	160	215	198	4,73	4,73	15,1	
163	118	1,35	161	160	204	193	4,48	4,23	15,3	
164	118	1,33	162	149	232	199	5,31	5,10	8,6	
165	118	1,33	162	149	232	199	5,08	4,91	11,0	
166	118	1,33	162	149	232	199	5,08	4,88	15,7	
167	118	1,35	163	163	193	216	4,62	4,49	6,7	71
168	118	1,35	163	163	193	193	4,62	4,49	7,7	
169	118	1,35	163	163	216	193	4,62	4,49	8,3	84
170	118	1,35	163	163	216	216	4,62	4,24	8,8	126
171	118	1,35	163	163	216	193	4,62	4,24	8,9	83
172	118	1,35	163	163	193	216	4,62	4,24	9,1	102
173	118	1,33	163	149	215	198	5,08	4,95	9,9	
174	118	1,35	163	163	204	193	4,62	4,36	10,2	113
175	118	1,35	163	163	204	204	4,62	4,36	10,3	114
176	118	1,31	163	163	216	199	4,98	4,98	11,8	
177	118	1,33	163	149	215	198	4,54	4,42	12,3	
178	118	1,35	163	163	216	216	4,62	4,49	12,7	208
179	118	1,35	163	163	204	204	4,62	4,24	14,8	118
180	118	1,41	163	163	216	199	4,98	4,98	17,0	
181	118	1,28	163	163	216	199	4,54	4,41	26,6	
182	118	1,35	163	156	177	216	4,40	4,03	5,7	
183	116	1,35	163	156	177	216	4,40	4,03	6,9	
184	110	1,31	163	156	177	216	4,40	4,03	8,1	
185	113	1,35	163	156	177	216	4,40	4,03	8,6	
186	107	1,31	163	156	177	216	4,40	4,03	8,7	
187	102	1,31	163	156	177	216	4,40	4,03	9,8	
188	keine	keine	163	156	193	216	4,62	4,24	12,4	
189	keine	keine	166	157	193	216	4,62	4,24	4,2	
190	keine	keine	166	160	193	216	4,62	4,24	12,3	
191	124	1,34	168	148	213	199	5,02	4,99	28,7	

[0190] Die statistische Standardanalyse dieser Daten zeigt, dass die signifikanteste Verfahrensvariable in Be-

zug auf die Trübung die Temperatur in der Vorwärmzone der Spannvorrichtung ist. Dies wird in der nachstehenden Tabelle 15 deutlicher gemacht, die den Durchschnittswert der Trübung für jeden Wert T_{PH} ungeachtet der anderen Verfahrensparameter zeigt.

TABELLE 15

T_{PH} (°C)	Trübung (%)
153	1,1
154	1,1
157	1,8
159	2,6
160	4,6
161	8,6
162	11,7
163	10,7
166	8,3
168	28,7

[0191] Eine Wirkung auf die Trübung sekundärer Bedeutung wird bei den Daten der Beispiele 182 bis 188 beobachtet. Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, dass eine Temperaturerhöhung der erhitzten Walzen in der Längsorientierungsvorrichtung dazu dient, die Trübung bei Temperaturen in der Vorwärm- und der Dehnungszone der Spannvorrichtung von 163 bzw. 156°C zu reduzieren.

[0192] Man möchte zwar nicht durch irgend eine bestimmte Theorie gebunden sein, es scheint jedoch, dass die Oberflächenrauheit und die Trübung bei mehrschichtigen PEN : PET-Folien, die; jeweils PEN als Oberflächenschicht enthalten, durch die Kristallisation der PET-Schichten beim Vorwärmen (vor dem Dehnen) und das anschließende Aufbrechen und Umlagern der PET-Kristallite beim Dehnen verursacht wird. Bei Fehlen jeglicher Dehnung in einer Längsorientierungsvorrichtung vor der simultanen biaxialen Spannvorrichtung kristallisieren die PET-Schichten im größeren Maße als die Vorwärmtemperatur erhöht wird. Die so erhaltenen Kristallite in den PET-Schichten nächst der Oberfläche werden voneinander beim biaxialen Dehnungsschritt getrennt und dienen der Bereitstellung der Oberflächenrauheit durch die äußerste PEN-Schicht, und zwar so wie Murmeln sichtbare Klumpen schaffen, wenn sie unter einem Teppich liegen. Wird die Folie zuerst etwas in einer Längsorientierungsvorrichtung gedehnt, kann die erhöhte Temperatur in der Längsorientierungsvorrichtung entweder zur Hemmung der Bildung großer PET-Kristallite in der Spannvorrichtungsvorwärmzone oder zur Förderung der Verformung bei der anschließenden biaxialen Dehnung von denjenigen, die sich bilden, dienen.

BEISPIELE 192 BIS 201

[0193] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Wirkung der Vorwärmdauer auf die Oberflächenrauheit, Trübung, Folienfarbe und das Modul.

[0194] Der einzige Aspekt einer Folienanlage, der in einer Labordehnvorrichtung am schwierigsten zu simulieren ist, ist der Zeit-Temperatur-Verlauf der Folie, wenn diese die Folienanlage durchquert. Diese Schwierigkeit beruht auf dem Unterschied zwischen der Bewegung einer Bahn von Kammer zu Kammer, die jeweils bei einer anderen Temperatur (Folienanlage) gehalten werden, und dem Wechsel der Temperatur der umgebenden Luft in einer einzelnen Kammer (Laborfoliendehnungsvorrichtung). Dieser Zeit-Temperatur-Verlauf, insbesondere die Vorwärmzeit vor dem simultanen biaxialen Dehnungsschritt ist ein signifikanter Unterschied zwischen den Folienanlagebedingungen und den Laborsimulationen.

[0195] Eine Reihe von Experimenten wurde daher durchgeführt, um die Wirkung der Veränderung der Vorwärmzeit vor dem Dehnen zu untersuchen. Die Proben der Gussbahn, die von dem Folienanlageexperiment (Experiment 122) erhalten wurden, wurden zur Labordehnung hergestellt. Alle wurden in beiden Richtungen simultan bei 100%/sec auf ein biaxiales Dehnungsverhältnis von 5,5 bei 150°C gedehnt. Die zum Vorwärmen der ungezogenen Probe zugelassene Zeitdauer bei 150°C wurde in 5-sec.-Schritten von 0 auf 45 sec. (45 sec.

war der Wert, der bei allen vorhergegangenen Labor-Dehnungs-Beispielen verwendet wurde) verändert. Zudem wurde für jede untersuchte Vorwärmdauer eine zweite Gussbahn-Probe in der Labor-Dehnungsvorrichtung befestigt, vorgeheizt und sofort entnommen, ohne dass eine gleichzeitige biaxiale Dehnung durchgeführt wurde.

[0196] Die vorgeheizten, aber nicht gedehnten Proben wurden optisch Seite für Seite auf Trübung untersucht. Bei 150°C wurde erwartet, dass die PET-Schichten zu einer sphärolithischen Morphologie kristallisieren, wodurch Trübung oder Weißfärbung verursacht wurde. Es wird erwartet, dass dieses Verfahren viel langsamer für die langsamer kristallisierenden PEN-Schichten ist. Somit kann ein Anstieg der Trübung in den vorgeheizten aber ungedehnten Bahnproben einer Kristallisation der PET-Schichten zugeordnet werden. Mehrere Proben wurden "am Rand" unter einem Mikroskop untersucht, und es wurde bestätigt, dass die Trübung oder die Weißfärbung nur in den PET-Schichten erfolgte. Die gedehnten Folien wurden ebenfalls visuell Seite für Seite auf Trübung begutachtet. Der Fachmann erkennt, dass die Trübung in der fertigen Folie stark mit der Oberflächenrauheit korreliert sein kann, insbesondere bei den hohen Mengen an Oberflächenrauheit, die von den Beispielen 135 bis 137 gezeigt werden. Die Daten der Tabelle 14 dienen der Bekräftigung dieser Beziehung. Die qualitative Bestimmung der Trübung in den gedehnten Folien wurde daher als Anzeichen der Oberflächenrauheit angesehen. Die Folien wurden ebenfalls optisch auf Farbe/Irisierung untersucht. Das Vorhandensein von Farbbändern, die längs der ursprünglichen Maschinenrichtung der Proben verliefen, oder alternativ eine gleichförmige Irisierung, wurde vermerkt.

[0197] Die Modulmessungen erfolgten in Maschinen- und Querrichtungen. Da die Folien gleichmäßig und simultan biaxial gezogen wurden, wurden diese Modulergebnisse über die beiden Ergebnisse gemittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 gezeigt.

TABELLE 16

Bsp. Nr.	Vorwärm-Dauer sec.	Trübung, wenn ungedehnt	Trübung der gedehnten Folie	Farbe der gedehnten Folie	Modul, kpsi (10 ⁶ kPa)
192	0	keine	---	---	---
193	5	keine	keine	Bänderung	976 (6,73)
194	10	keine	keine	Bänderung	977 (6,74)
195	15	leicht	etwas	Bänderung	982 (6,77)
196	20	stärker	maximal	weniger Bänderung	1064 (7,34)
197	25	stärker	etwas	weniger Bänderung	1060 (7,31)
198	30	stärker	etwas	weniger Bänderung	1051 (7,24)
199	35	stärker	keine	irisierend	1042 (7,18)
200	40	stärker	keine	irisierend	1051 (7,25)
201	45	unverändert	keine	irisierend	1020 (7,03)

[0198] Aus der Untersuchung dieser Ergebnisse wird klar, dass die PET-Schichten stärker mit der Vorwärmdauer kristallisieren, was wahrscheinlich nach 40 bis 45 sec. abklingt. Die Trübung der gedehnten Folie und die Oberflächenrauheit durch Dehnung erreicht jedoch nach etwa 20 sec. Vorwärmdauer ein Maximum, und verschwindet bei den für etwa 35 sec. oder mehr vorgeheizten Proben. Das Verschwinden der Trübung geht mit der Auflösung der Farbbänderung zu einer gleichförmigen überall auftretenden Irisierung einher. Man erinnere sich daran, dass die Folienanlage-Spannvorrichtungsbedingungen von Beispiel 122 eine Vorwärmdauer von etwa 18 sec. und nur 6 sec. mehr in der Dehnungszone erforderten, so dass es wahrscheinlich erscheint,

dass dies der Grund für die in den Beispielen 122 bis 124 beobachtete Farbbänderung und Trübung, und somit die in den Beispielen 135 bis 137 beobachtete Oberflächenrauheit ist.

[0199] Die Untersuchung der Daten in Tabelle 16 führt auch zu dem Schluss, dass es je nach der Dauer des Vorwärmens mindestens zwei erreichbare "Stufen" des Moduls der gedehnten Folie gibt. Die Folien der Beispiele 193 bis 195 (5 bis 15 sec. Vorwärmdauer) hatten ein Modul von etwa 980 kpsi ($6,76 \times 10^6$). Die Folien der Beispiele 196 bis 200 (20 bis 40 sec. Vorwärmdauer) hatten ein Modul von etwa 1050 kpsi ($7,24 \times 10^6$ kPa). Dies legt nahe, dass das Modul bei noch Längeren Vorwärmzeiten zu sinken beginnt.

[0200] Man möchte zwar nicht durch eine bestimmte Theorie gebunden sein, die folgende Erklärung erscheint jedoch für diese Beobachtungen plausibel: Die PET-Schichten in der mehrschichtigen Gussbahn beginnt während des Vorwärmsschrittes in der simultanen biaxialen Spannvorrichtung oder in der Labor-Dehnungsvorrichtung zu kristallisieren. Wenn die Folie gedehnt wird, bevor dieses Verfahren genug Zeit hat, dass eine signifikante Anzahl sphärolithischer Strukturen mit größeren Größen als Lichtwellenlängen erhalten wird, bilden sich diese Strukturen auch nicht während des Dehnungsschrittes, und die erhaltene Folie bleibt klar. Da die vorgewärmte aber ungedehnte Bahn aus großen amorphen Schichten aus PEN und PET besteht, und weil die Dehnungstemperatur so viel höher als die Tg von PET ist, verformen sich die PET-Schichten ohne signifikante Stranghärtung (d. h. es gibt einen viskosen Fluss), und tragen relativ wenig zum Gesamtmodul der gedehnten Folie bei.

[0201] Können die PET-Schichten jedoch in einem mittleren Maße sphärolithisch kristallisieren, bevor das Dehnen beginnt, existiert ein durch Kristallite verankertes hinreichendes ineninander verhaktes Netzwerk in dem PET, das die Dehnungskräfte effizient überträgt und in den PET-Schichten zur Stranghärtung führt. Dies ergibt einen relativ starken Beitrag der PET-Schichten auf das Gesamtmodul der gedehnten Folie, steuert jedoch nichts zur Zerstörung der bereits gebildeten sphärolithischen Strukturen bei. Somit bleibt die Trübung der vorgewärmten Bahn in der gedehnten Folie bestehen. Lässt man die PET-Schichten schließlich noch weiter kristallisieren, ist das kristallitverankerte verhakte Netzwerk stark genug, dass die Dehnungskräfte übertragen werden und eine Stranghärtung verursachen, und die vorbestehenden sphärolithischen Strukturen in den PET-Schichten aufbrechen. Die Effizienz des Netzwerks bei der Übertragung der Dehnungskräfte wird durch das Auflösen der Farbbänderung zu einer einheitlichen Irisierung angezeigt, was bedeutet, dass die örtlichen Dicken- und/oder Orientierungsgradienten verschwunden sind. Das Aufbrechen der Sphärolithe wird durch das Verschwinden der Trübung während des Dehnungsschrittes angezeigt. Damit die Trübung vergeht, müssen Strukturen, die groß genug sind, dass sie Licht brechen, aufgebrochen oder sonst wie zu viel kleineren Strukturen verformt werden. Dies wird bei der uniaxialen und/oder biaxialen Orientierung einiger semikristalliner Polymere, wie Polyethylen und Polypropylen, beobachtet, die jeweils gedehnt werden können während sie im semikristallinen Zustand sind, und können so hergestellt werden, dass sie aufgrund der Umorganisation der Sphärolithe und größeren Lamellenbündeln zu kleineren Lamellenbündeln oder fibrillären oder stäbchenartigen Strukturen in einem bestimmten Maße klar werden.

[0202] PET ist jedoch bekanntlich nicht stark dehnbar, sobald es zu sphärolithischen Strukturen kristallisiert wird, und es wurde vorher nicht beobachtet, dass es beim Orientierungsdehnen klar wird. Dieses unerwartete Ergebnis, zusammen mit der Beobachtung in der Diskussion der Beispiele 45 bis 57, der Übereinstimmung der beobachteten Modulwerte mit einem beispiellosen Modul-Niveau innerhalb der PET-Schichten, spricht dafür, dass die Orientierung der PET-Schichten in den mehrschichtigen PEN:PET-Zusammensetzungen durch einen einzigartigen und neuen Mechanismus für die Orientierungsverformung von PET erfolgt.

[0203] Ein zusätzlicher Einblick in den Nutzen der mehrschichtigen Konstruktion zur Förderung dieses Verformungsmechanismus kann durch eine weitere Untersuchung des Unterschiedes zwischen mehrschichtigen Folien mit PEN-Oberfläche und PET-Oberfläche erhalten werden. Bei den Beispielen 114 bis 117 und 138 bis 140 wurde beobachtet, dass die Folien mit PET-Oberfläche rauer, gleitfähiger und trüber als Folien mit PEN-Oberfläche mit ähnlicher Zusammensetzung waren. Dies lässt sich als Manifestation der Einzigartigkeit der PET-Oberflächenschichten im Vergleich zu inneren PET-Schichten in einer mehrschichtigen Konstruktion interpretieren. Ohne darüberliegende PEN-Schicht auf einer Oberfläche verhalten sich die äußersten PET-Schichten mehr wie herkömmliche frei stehende PET-Folien. Nach der Kristallisation in einem Vorwärmsschritt bewirkt das Dehnen, dass sie aufbrechen, was zu einem fleckigen, eisgrauen trüben Aussehen, einer starken (meist außerhalb des Messbereichs liegenden) Oberflächenrauheit und sehr niedrigen Reibungskoeffizienten führt.

[0204] Die PET-Schichten im Inneren der mehrschichtigen Konstruktion dehnen sich dagegen ohne Brechen auf Dehnungsverhältnisse, die viel größer sind als gewöhnlich für biaxiale Orientierung frei stehender einschichtiger PET-Folien beobachtet wird. Je nach den Vorwärm-Bedingungen können die Sphärolithe aufbrechen oder sich zu kleineren Struktureinheiten verformen oder nicht. Wenn nicht, schaffen sie eine "Klumpigkeit" unterhalb der PEN-Oberflächenschicht, was zu einer ähnlichen Oberflächenrauheit führt, die bei der Unterbringung von Murmeln unter einem Teppich einen holperigen Bodenbelag ergibt.

[0205] Der Fachmann erkennt aus der voranstehenden Diskussion, dass sich das Ausmaß an Oberflächenrauheit unter anderem durch den Zeit-Temperatur-Verlauf der Gussbahn vor dem Beginn des Dehnens, und

den Einzelheiten der Konstruktion der mehrschichtigen Folie steuern lässt. Letzteres beinhaltet, ist aber nicht beschränkt, auf den Anteil der beiden Polymere in der Konstruktion, die Dicke der PEN-Oberflächenschichten, und die Dicken der PET-Schichten nächst der Oberfläche. Als solches machen die erfindungsgemäßen Konstruktionen ebenfalls unerwarteterweise ein einzigartiges und neues "Gleit"-System für Polyesterfolien aus, was nicht von der Zugabe bestimmter teilchenförmiger Substanzen in beliebiger Menge abhängt.

BEISPIELE 202 BIS 203

[0206] Die folgenden Beispiele bestätigen die Annahme eines effizienten Verhakungsnetzwerks mit Kristallverbindungen in den gut kristallisierten PET-Schichten, die während langer Vorwärmzeiten erhalten werden.

[0207] Die Labor-Dehnungsvorrichtung wurde mit Kraftwandlern an etwa der Hälfte der Spannköpfe ausgerüstet, so dass sich Daten für die Dehnungskraft erhalten ließen. Die Dehnungsvorrichtung wurde ebenfalls so eingestellt, dass ein Nenn-Dehnungsverhältnis von 6,25 (statt 6,0) erzielt werden konnte. Die Proben zum Dehnen wurden aus der zurückgehaltenen Gussbahn von Beispiel 122 hergestellt. Das Dehnen erfolgte wiederum im simultanen biaxialen Modus, bei 100%/sec in jeder Richtung, auf ein biaxiales Streckverhältnis von 6,25 bei 150°C, nach dem Vorwärmen bei der gleichen Temperatur.

[0208] Beispiel 202 wurde nach 45 sec. Vorwärmen gedehnt und Beispiel 203 wurde nach nur 10 sec. Vorwärmen gedehnt. Bei diesen Bedingungen sollten die Gussbahnproben sorgfältig über ihre Dicke vorgeheizt werden, jedoch sollte die Probe von Beispiel 202 gut kristallisierte PET-Schichten haben, wohingegen die Probe von Beispiel 203 fast keine Kristallinität aufweisen sollte. Da die Dehnungsexperimente gleichermaßen und simultan in Maschinen- und Querrichtungen durchgeführt wurden, wurde der Ausgang sämtlicher Kraftwandler für jedes Beispiel gemittelt.

[0209] Die Ergebnisse der Dehnungsexperimente sind in **Fig. 15** gezeigt. Es ist leicht ersichtlich, dass es zwei Hauptunterschiede zwischen den Dehnungs-Spannungs-Spuren gibt. Beispiel 202 weist zuerst einen scharfen plötzlichen Anstieg der Kraft sofort bei Beginn des Zugs auf, der in Beispiel 203 nicht vorhanden ist. Zweitens, sobald die Stranghärtung bei einem Streckverhältnis von etwa 3,0 beginnt, steigt die Steigung von Beispiel 202 schneller als bei Beispiel 203.

[0210] Diese Ergebnisse stimmen mit der Interpretation überein, dass die Kristallstrukturen in den PET-Schichten der Probe von Beispiel 202 zu Beginn aufgebrochen werden müssen, was eine erhebliche Kraft erfordert. Die unkristallisierten PET-Schichten in der Probe von Beispiel 203 erfordern zur Verformung nicht so große Kraft. Der steilere Anstieg des Stranghärtebereichs in Beispiel 202 stimmt mit der Interpretation einer effizienteren Orientierungsverformung überein, was zu einer Stranghärtung der PET-Schichten und der PEN-Schichten führt.

[0211] Diese Interpretation führt zu dem Schluss, dass die unkristallisierten PET-Schichten der Probe von Beispiel 203 unwesentlich zur Gesamt-Dehnungsspannung beitragen. Dieser Zusammenhang lässt sich durch maßstäbliches Verändern der Dehnungsspur von Beispiel 203 testen. Da die Probe aus 80% PEN und 20% PET besteht, und das PET einen unwesentlichen Beitrag liefert, wird erwartet, dass sich die gesamte Probe ähnlich verhält wie eine einschichtige PEN-Probe mit 80% der Dicke. Da die Dehnung Kraft dividiert durch Querschnittsfläche ist, entspricht dies einer Veränderung der Dehnung nach oben um 125%. Dies wird durch **Fig. 16** gezeigt, wobei die Dehnungsspur für Beispiel 203 zum besseren Verständnis sowohl neuerlich maßstäblich verändert als auch nach oben verschoben wurde, damit diese mit der Spur von Beispiel 202 im Plateau-Bereich übereinstimmt.

[0212] Diese Ergebnisse bestätigen, dass sich die PET-Schichten, wenn sie nicht kristallisiert sind, stark beim Dehnen durch Nicht-Spannungs-Härtungsvorrichtungen (viskoser Fluss) verformen. Sind die PET-Schichten durch ausreichendes Vorwärmen kristallisiert, verformen sie sich jedoch zuerst durch Zerstörung oder Umorganisation der bestehenden Kristallstruktur und anschließende Stranghärtung ähnlich derjenigen, die in den PEN-Schichten erfolgt.

BEISPIELE 204 BIS 228

[0213] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Auswirkung der Vorwärmbedingungen während der Längsorientierung auf die Trübung und die Gleichmäßigkeit.

[0214] Da das Design der Folienanlage, die für diese Untersuchungen verwendet wurde, einen Längsorientierungsschritt vor der simultanen biaxialen Spannvorrichtung erforderte, damit hinreichende Dehnungsverhältnisse in Maschinenrichtung erhalten wurden, war es von Interesse, auch die Auswirkungen der Vorwärmbedingungen auf den Längsorientierungsschritt zu untersuchen. Die Patentliteratur in Bezug auf nacheinander biaxial orientierte PEN-Folien zeigt, dass die bevorzugten Temperaturen für den Dehnungsschritt in Maschinenrichtung nicht so hoch wie 150°C ist, welches die Optimaltemperatur für simultanen biaxialen Zug mehrschichtiger Folien ist, wie es durch Laborergebnisse angezeigt wird. Daher wurden sowohl Vorwärm-Temperatur als auch -Dauer untersucht.

[0215] In den Beispielen 204 bis 228 wurde die zurückgehaltene Gussbahn von Beispiel 122 in der Labordehnungsvorrichtung derart befestigt, dass sie nur in Maschinenrichtung festgehalten wurde. Die anderen beiden Seiten wurden nicht festgehalten und konnten somit frei kontrahieren, wie es in einer Längsorientierungsvorrichtung der Fall ist. Für jede Probe war die Dehnungstemperatur beim Vorwärmen und in Maschinenrichtung gleich. Die Temperatur wurde über den Bereich 120 bis 170°C variiert, und die eingesetzten Vorwärmzeiten waren 7 sec. (die beste Schätzung für die Zeit, die erforderlich war, damit die Oberflächen der Probe die Vorwärm-/Dehnungs-Temperatur erreichte), 15 sec. (als Schätzung für die Zeit, die erforderlich war, dass sich eine Probe über ihre Dicke der Vorwärm-/Dehnungs-Temperatur näherte), und 45 sec. (die Standard-Vorwärmdauer, die in den meisten Labor-Dehnungsexperimenten des Standes der Technik verwendet wird). Die untersuchten Bedingungen sind in der Tabelle 17 gezeigt, die die Beispielnummer für jeden Satz untersuchter Variablen angibt.

TABELLE 17

Vorwärm-/Dehnungs-Temp. (°C)	120	125	130	135	140	145	150	155	160	170
Vorwärm-Dauer (sec.)	Bsp. Nr.									
7	204	205	206	207	208	209	210	211	212	-----
15	213	214	215	216	217	218	219	-----	-----	-----
45	220	221	222	223	224	225	226	-----	227	228

[0216] Das Dehnen in Maschinenrichtung erfolgte bei 100%/sec auf ein Dehnungsverhältnis von 1,50. Tintenmarkierungen wurden auf jeder Probe aufgebracht, so dass die Gleichförmigkeit der Verformung jeweils bewertet werden konnte. Sämtliche Proben wurden nach dem Dehnen visuell auf Dehnungsgleichmäßigkeit und Weißfärbung (Trübung) untersucht. Für jeden Satz, der mit der gleichen Vorwärmdauer erzeugt wurde, wurde beobachtet, dass es einige Zentralwert(e) oder Vorwärm-/Dehnungstemperaturen gab, bei denen die Gleichförmigkeit der Dehnung am besten war, und die Gleichförmigkeit der Dehnung kontinuierlich schlechter wurde, wenn die Temperatur erhöht oder gesenkt wurde. Für die Trübung wurde bei jedem Satz beobachtet, dass es eine Vorwärm-/Dehnungstemperatur gab, bei der die Trübung zuerst auftrat und dass die Erhöhung der Temperatur einen kontinuierlichen Anstieg der Trübung verursachte, bis die Proben ziemlich weiß wurden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 18 zusammengefasst.

TABELLE 18

Vorwärm-/ Dehnungs- Temp. (°C)	120	125	130	135	140	145	150	155	160	170
Vorwärm- Dauer (sec.)										
7					Beste Gleichf. d. Dehnung	Beste Gleichf. d. Dehnung			Beg. d. Trübung	
15					Beste Gleichf. d. Dehnung	Beg. d. Trübung				
45			Beg. d. Trüb	Beste Gleichf. d. Dehnung	Beste Gleichf. d. Dehnung					

[0217] Aus diesen Ergebnissen kann man klar erkennen, dass sich die Temperatur für die beste Gleichförmigkeit der Dehnung, eine wichtige Überlegung bei einer Längsorientierungsvorrichtung, umgekehrt zur Vorwärmdauer verhält. Mit steigender Vorwärmdauer fällt somit die Temperatur für die beste Gleichförmigkeit der Dehnung von 140 bis 145°C über 140°C auf 135 bis 140°C. Der Beginn der Trübung ist eine starke Funktion der Vorwärmdauer, die schließlich bei Temperaturen unter der Optimaltemperatur für gleichförmiges Dehnen auftritt. Es ist jedoch klar, dass bei hinreichend kurzen Vorwärmzeiten eine gleichförmige Längsorientierungsdehnung ohne einsetzende Trübung durchgeführt werden kann. Tatsächlich wurde keine Trübung in der Folie zwischen der Längsorientierung und der Spannvorrichtung in den Experimenten der Beispiele 122 bis 134, 143 bis 146, oder 149 bis 191 beobachtet.

BEISPIEL 229

[0218] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Kristallisierbarkeit von PET in einer längsorientierten Bahn.

[0219] Die Folie von Beispiel 208, die 7 sec. bei 140°C vorgewärmt wurde, bevor sie auf ein Streckverhältnis von 1,5 in Maschinenrichtung gedehnt wurde, wurde weiter erhitzt, während sie 45 sec. bei 150°C in Maschinenrichtung gehalten wurde. Die PET-Schichten der klaren in Maschinenrichtung gedehnten Folie zeigten eine ähnliche Weißfärbung der Gussbahnprobe von Beispiel 201. Dies bestätigt, dass sich Bedingungen in der in der Spannvorrichtung vorgewärmten Bahn schaffen ließen, die sich so handhaben ließen, dass klare, glatte Folien mit hohem Modul erhalten wurden, sogar wenn dem Spannschritt ein Längsorientierungsschritt vorangeht.

BEISPIELE 230 BIS 235

[0220] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Eigenschaften der mit verschiedenen Schichtenzahlen hergestellten Gussbahnen.

[0221] Es wurden zusätzliche Gussbahnrollen durch ähnliche Methoden wie in den Beispielen 1 bis 24 und

89 bis 103 hergestellt, wobei 1¼-Zoll-Extruder für PEN und PET verwendet wurden. Die PEN-Harz-IV betrug etwa 0,50, und die PET-Harz-IV betrug etwa 0,80. Es wurden kurze Rohre mit ¾ Zoll-Hals zum Transport der Extrudate zu dem mehrschichtigen Beschickungsblock verwendet. Es wurde ein 12 Zoll breite Cloeren-Foliendüse verwendet. In den verschiedenen Beispielen wurden verschiedene Moduleinsätze in dem Beschickungsblock verwendet, die jeweils so ausgelegt waren, dass sie eine mehrschichtige Folie mit einer ungeraden Zahl abwechselnder Schichten erzeugten; 3, 7, 13, 29 und 61. Die Beschickungsblock-Einsätze wurden nicht modifiziert, damit doppelt so dicke Außenschichten erhalten wurden, wie es bei verschiedenen vorhergehenden Beispielen der Fall war. Sämtliche Gussbahnen wurden mit PEN als äußerste Schichten hergestellt.

[0222] Das PEN-Harz wurde bei etwa 177°C getrocknet und bei etwa 293°C extrudiert. Das PET-Harz wurde bei etwa 138°C getrocknet und bei etwa 282°C extrudiert. Die Halsrohre wurden bei etwa 293°C bzw. 277°C gehalten. Der Beschickungsblock und die Düse wurden bei etwa 282°C gehalten. Die Gusswalze wurde bei etwa Raumtemperatur gehalten. Der Gesamt-Durchsatz betrug etwa 80 lbs/Std. und jede Zusammensetzung betrug etwa 80% PEN und wurde auf etwa 15 Mil gegossen. Die genauen Zahlen sind in Tabelle 19 angegeben.

[0223] Von den mit jedem Beschickungsblockeinsatz hergestellten Gussbahnen wurden die am besten Aussehenden gewalzt und für spätere Experimente zurückgehalten. Die beste Gussbahn, die mit diesen Experimenten mit den 13- und 61-schichtigen Einsätzen hergestellt wurde, hatte rheologisch bedingte Oberflächendefekte. Für aussagekräftige Vergleiche wurden einige Bahnen, die mit dem 29-schichtigen Einsatz hergestellt wurden, aufgerollt und zurückgehalten, obwohl sie ebenfalls einige Oberflächendefekte aufwiesen. Eine mit dem 29-schichtigen Beschickungsblock ohne Defekte hergestellte Rolle wurde ebenfalls erhalten. Die Einzelheiten sind in Tabelle 19 angegeben.

TABELLE 19

Bsp. Nr.	Anzahl d. Schichten	% PEN	Gussdicke (Mil)	Qualität
230	3	80	15,8	gut
231	7	81	15,3	gut
232	13	81	15,1	leichte Defekte
233	29	81	18,0	gut
234	29	82	16,3	Defekte
235	61	80	15,2	Defekte

BEISPIELE 236 BIS 243

[0224] Die Beispiele 236 und 237 sind Referenzbeispiele.

[0225] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Auswirkung der Anzahl der Schichten auf die Dehnbarkeit.

[0226] Die Proben wurden zum Labordehnen aus den Gussbahnen der Beispiele 230 bis 235 hergestellt. Zudem wurden die Proben aus zwei verschiedenen Gussbahnen aus einschichtigem PEN hergestellt, die als "Kontrolle" dienten. Eines war die Gussbahn von Beispiel 1. Diese Bahn hatte eine ähnliche Dicke wie die der Beispiele 230 bis 235, verwendeten jedoch PEN mit einer höheren IV. Eine zweite Kontrollbahn war ein einschichtiges PEN, das vom Beginn des Experimentes der Beispiele 126 bis 134 zurückgehalten wurde und bei den für PEN hier aufgeführten Bedingungen extrudiert wurde. Diese Bahn war dünner (9,7 Mil), stimmte jedoch mit der PEN-IV der Beispiele 230 bis 235 überein.

[0227] Die Labor-Dehnungsvorrichtung wurde mit der zugefügten Kraftwandlervorrichtung zur Bestimmung der UBSRs verwendet. Das Dehnen erfolgte wie üblich bei 150°C nach 45 sec. Vorwärmen, bei 100%/sec. sowohl in Maschinenrichtung als auch in Querrichtung gleichzeitig. Die Proben wurden alle auf ein Biaxial-Nenndehnungsverhältnis von 6,25 gedehnt. Wenn eine Probe vor der Dehnung so weit riss, zeigte die Dehnungs-Spannungs-Spur für das Experiment einen plötzlichen Abfall im Augenblick des Probenversagens. Das Auflösen der Vorrichtung betrug etwa 0,12 Dehnungseinheiten, und die Genauigkeit betrug etwa 0,02 Einheiten.

[0228] Für jedes Material wurden 5 Proben gedehnt. Der höchste Dehnungsverhältnis-Wert, der innerhalb von 5 Tests wiederholt wurde, wird als das UBSR angesehen. Wurde kein Wert innerhalb der 5 Tests wieder-

holt, wurden weitere Tests durchgeführt, bis ein Wert in der oberen Hälfte sämtlicher Werte wiederholt wurde. Dieses Verfahren eliminiert die Verunreinigung der Daten durch äußere Wirkungen (d. h. Brüche in den Probenrändern). In den meisten Fällen wird eine Wiederholung bei dem höchsten oder zweithöchsten erhaltenen Wert erzielt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 gezeigt.

TABELLE 20

Bsp. Nr.	Gussbahn Nr.	Anz. d. Schichten	Kommentare	UBSR
236	1	einschichtiges PEN	höhere IV	5,51
237	237	einschichtiges PEN	dünnere Stärke	5,40
238	230	3	---	5,63
239	231	7	---	6,00
240	232	13	leichte Defekte	6,24
241	233	29	---	6,23
242	234	29	Defekte	6,11
243	235	61	Defekte	6,24

[0229] Ergebnisse von 6,23 oder 6,24 wurden aus vollständig erfolgreichen 6,25-fach-Dehnungen erhalten, wobei der Unterschied nur die Genauigkeit des Instrumentes widerspiegelt. Aus den in der Tabelle 20 angegebenen Daten ist ersichtlich, dass die Ergebnisse bei 13, 29 und 61 Schichten ungefähr äquivalent sind, bei den gegebenen Beschränkungen der Labor-Dehnungsvorrichtung. Es lässt sich argumentieren, dass die Ergebnisse bei 61 Schichten besser sind als die mit 29 Schichten, da die Oberflächendefekte die Leistung nicht auf ein Niveau unter der Grenze der Dehnmaschine herabsetzten. Die Ergebnisse bei 7 Schichten sind signifikant weniger eindrucksvoll, und diejenigen mit 3 ähneln denen der einfachen einschichtigen PEN-Folien.

[0230] Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die verstärkte Dehnbarkeitswirkung in den erfindungsgemäßen mehrschichtigen Folien durch Steigerung der Anzahl an Schichten bei mindestens 13 und möglicherweise darunter verbessert wird. Eine signifikante Wirkung wird noch bei Schichtenanzahlen von nur 7 gesehen, jedoch ist die Wirkung von 3 Schichten unwesentlich.

Beispiele 244 bis 249

[0231] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die UBSRs, die für 13-schichtige Folien erhalten werden.

[0232] Es wurden zusätzliche Gussbahnrollen hergestellt, und die Proben daraus durch ähnliche Methoden wie in den Beispielen 230 bis 243 gedehnt. Nur der 13-schichtige Beschickungsblock-Einsatz wurde verwendet. Es wurden Gussbahnen mit etwa 60, 70, 75, 80 85 und 90% PEN hergestellt. Die Gusssdicke wurde auf etwa 10 Mil eingestellt, damit sie mit dem einschichtigen PEN von Beispiel 237 vergleichbar war. Die Dehnung und die Bestimmung des UBSR erfolgte wie bei den Beispielen 236 bis 243. Die Einzelheiten und Ergebnisse sind in Tabelle 21 gezeigt, wobei das Beispiel 237 der Verdeutlichung halber wiederholt wird.

TABELLE 21

Bsp. Nr.	% PEN	Gussdicke (Mil)	Oberflächendefekte d. Gussbahns	UBSR
244	61	10,3	mäßig	5,76
245	70	10,3	mäßig	6,00
246	75	10,5	mäßig	6,12
247	81	10,0	leicht	6,24
248	84	10,2	leicht	6,00
249	91	9,9	mäßig	5,76
237	einschichtiges PEN	9,7	keine	5,40

[0233] Aus der Tabelle geht hervor, dass die 13-schichtigen Folien den gleichen Trend aufweisen, der in der 29-schichtigen Serien der Tabelle 3 und **Fig. 3** gefunden wird. Die absoluten Werte der UBSRs unterscheiden sich aufgrund der verschiedenen eingesetzten Messmethoden. Die verstärkte Dehnbarkeit geht aber noch klar durch ein Maximum für beide Datensätze bei etwa 80% PEN, und die Dehnleistung ist genauso gut oder besser als für einschichtige PEN bei allen Zusammensetzungen mit mehr als 60% PEN.

Beispiel 250–251

[0234] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Herstellung gedehnter mehrschichtiger Folien.

[0235] Es wurde versucht, "gestreckte" Folien (Folien, deren Modul in Maschinenrichtung signifikant höher als das Modul in Querrichtung ist) auf der Folienbahn herzustellen. Die Bedingungen waren ähnlich denen von Beispiel 122, mit den folgenden Ausnahmen. PET wurde bei etwa 129°C getrocknet. Der PET-Schmelzzug wurde bei etwa 271 °C gehalten. Es wurden 1 Zoll (2,54 cm)-Halsrohre verwendet. Die 12 Zoll (30,5 cm) breite Cloeren-Foliendüse der Beispiele 230 bis 235 wurde verwendet. Der Beschickungsblock wurde bei der gleichen Temperatur wie die Düse gehalten (etwa 288°C). Die Gusswalze wurde bei etwa 32°C gehalten. Die Bahn wurden bei einer Dicke von 13 bzw. 9 Mil für die Beispiele 250 und 251 gegossen. Sämtliche erhitzten Walzen der Längsorientierungsvorrichtung wurden bei der gleichen Temperatur, etwa 107°C, gehalten. Das Dehnungsverhältnis in der Längsorientierungsvorrichtung wurde auf 1,04 eingeschränkt. Die Vorwärm- und Dehnungszonen in der Spannvorrichtung wurden bei etwa 155°C bzw. 149°C gehalten. Die Nenndehnungsverhältnisse in der Dehnungszone der Spannvorrichtung betrugen 4,40 und 4,53 in der Maschinen- bzw. Querrichtung.

[0236] Die Spannvorrichtung war mit einer Modifikation ausgestattet, die es ermöglichte, dass sofort nach der simultanen biaxialen Dehnung eine zweite Dehnung in Maschinenrichtung bei einem Dehnungsverhältnis von 1,09 erfolgte. Das Gesamt-Dehnungsverhältnis in der Maschinenrichtung betrug somit $1,04 \times 4,40 \times 1,09$ oder 4,99. Die tatsächlichen Dehnungsverhältnisse, die über die Verschiebung der Tintenmarkierungen auf den Bahnen gemessen wurden, waren 5,15 bzw. 5,10 in Maschinen- bzw. Querrichtung. Die erste Wärmehärtungszone wurde bei etwa 210°C gehalten und die zweite Wärmehärtungszone wurde bei etwa 204°C gehalten. Die Kühlzone wurde bei etwa 66°C gehalten. Die Folie wurde unter Zwang ähnlich den Beispielen 126 bis 134 entspannt, außer dass die gesamte Entspannung in der Kühlzone erfolgte. Das entspannte Nenndehnungsverhältnis in Querrichtung betrug 4,24.

[0237] Die Dicke, das Grünmodul, die Wärmeschrumpfung, Trübung und Oberflächenrauheit (gemäß Rodenstock) der Folien ist in Tabelle 22 gezeigt. Die Rauheitswerte sind für beide Seiten jeder Folie angegeben. Beide Folien waren in Bezug auf das Aussehen leicht trüb.

TABELLE 22

Bsp. Nr.	Stärke (mil)	Grünmod., MD kpsi (10 ⁶ kPa)	Grünmod., TD kpsi (10 ⁶ kPa)	150°C/15 min Schrumpf. MD (%)	150°C/15 min Schrumpf. TD (%)	Trüb. (%)	Rstck. Ra (nm)	Rstck. Ra (nm)
250	0,47	1036 (7,14)	733 (5,05)	3,76	-(0,12)	7,13	144 170	210 240
251	0,32	996 (6,87)	721 (4,97)			6,26	72 92	104 132

[0238] Die Daten zeigen, dass die "sekundäre Dehnungs"-Modifikation der Folienanlage zur Herstellung einer gedehnten Folie erfolgreich war. Verglichen mit den Ergebnissen der Beispiele 126 bis 134 in Tabelle 10 sind die Grünmodule in Maschinenrichtung etwa 250 bis 300 kpsi ($1,02$ bis $2,07 \times 10^6$ kPa) höher, die Moduli in Querrichtung sind ungefähr unverändert, und die MD-Schrumpfung ist erwartungsgemäß etwas höher und die TD-Schrumpfung bleibt nahe Null. Die Trübung ist ungefähr äquivalent zu den besten Beispielen in Tabelle 10. Diese Ergebnisse zeigen, dass die mehrschichtigen gedehnten Folien durch das Verfahren dieser Beispiele hergestellt werden können.

BEISPIELE 252 BIS 259

[0239] Die folgenden Beispiele veranschaulichen, dass die Mehrschichtenwirkung der verstärkten Dehnbarkeit für die nacheinander erfolgenden Streckverfahren als auch auf die gleichzeitig erfolgenden Streckverfahren zutrifft.

[0240] Gussbahnen aus den Beispielen 122 (25 Schichten, 80% PEN-Mehrfachschicht) und Beispiel 237 (einschichtiges PEN) wurden zur Untersuchung der Frage verwendet, ob die verstärkte Dehnbarkeit der mehrschichtigen Folien ebenfalls für die industriell üblicheren nacheinander erfolgenden Dehnverfahren zutrifft. Die Dehnungsbedingungen waren wie zuvor; 45 sec. Vorwärmen bei der Dehnungstemperatur, 100%/sec Dehnungsrate in jeder Richtung. Die Proben wurden nacheinander gedehnt, zuerst in der ursprünglichen Maschinenrichtung der Gussbahn, dann in der Querrichtung ohne eine Pause zwischen den Dehnungsschritten.

[0241] Das einschichtige PEN von Beispiel 237 wurde zuerst untersucht, um sein Dehnungsverhalten im nacheinander erfolgenden Modus zu bestimmen. Die Vorwärm-/Dehnungstemperatur wurde in 5°C-Schritten von 120 bis 150°C erhöht. Bei jeder Temperatur wurde die Labor-Dehnungsvorrichtung so eingestellt, dass sie sich in beiden Richtungen nacheinander auf das gleiche spezifische Dehnungsverhältnis dehnte. Riss eine Probe, wurde das gleiche Experiment mit niedrigeren Dehnungsverhältnissen wiederholt. Riss die Probe nicht, wurde das Experiment mit höheren Dehnungsverhältnissen wiederholt. Der Anstieg des Dehnungsverhältnisses betrug 0,1 Dehnungsverhältniseinheiten.

[0242] Als die Grenze zwischen erfolgreichen und nicht erfolgreichen Dehnungen entwickelt und reproduziert wurde, wurde der höchste erfolgreiche Wert für das Dehnungsverhältnis als das UBSR im nacheinander erfolgenden Modus angesehen. Die Folien wurden auch auf die Dehnungsgleichförmigkeit untersucht. Diejenigen, die als nicht gleichförmig angesehen wurden, dehnten sich gewöhnlich nicht gleichförmig in der zweiten oder Querrichtung, und hinterließen dicke und dünne Bänder, die in Maschinenrichtung verliefen. Die Ausnahme war Beispiel 252, das sich nichtgleichförmig im ersten Schritt in Maschinenrichtung dehnte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 angegeben.

TABELLE 23

Bsp. Nr.	Dehnungs-Temp. (°C)	UBSR	Kommentar
252	120	4,0	nichtgleichförmiges MD
253	125	4,3	gut
254	130	4,6	gut
255	135	4,4	nichtgleichförmiges TD
256	140	4,0	nichtgleichförmiges TD
257	145	4,1	nichtgleichförmiges TD
258	150	4,4	nichtgleichförmiges TD

[0243] Diese Ergebnisse zeigen, dass die Optimaltemperatur für die Dehnbarkeit für PEN etwa 130°C beträgt. Dies stimmt mit dem gängigen Stand der Technik überein. Bei 130°C ist das UBSR des aufeinander erfolgenden Modus am höchsten und die Folie ist gleichförmig. Das UBSR fällt in jeder Richtung von 130°C ab, steigt aber wieder bei 145 bis 150°C, wenn die Wirkungen der Dehnung einer unkristallisierten aber überhitzten Bahn beginnen, eine "Schmelz"-Dehnung zu erzeugen.

[0244] Die mehrschichtige Probe wurde dann bei der optimalen PEN-Temperatur von 130°C mit dem gleichen Protokoll gedehnt. Dies ist Beispiel 259. Es wurde gefunden, dass das UBSR im nacheinander erfolgenden Modus für die Gussbahn von Beispiel 122 über 5,0 lag. Somit trifft die Mehrschichtenwirkung der gesteigerten Dehnbarkeit auf das nacheinander erfolgende Streckverfahren sowie für das gleichzeitig erfolgende Verfahren zu.

[0245] Die vorstehende Beschreibung soll dem Fachmann ein Verständnis der vorliegenden Erfindung vermitteln, und soll nicht als einschränkend aufgefasst werden. Modifikationen innerhalb des erfindungsgemäßen Rahmens sind dem Fachmann leicht ersichtlich. Daher sollte der Rahmen der Erfindung lediglich durch Bezugnahme auf die beigefügten Patentansprüche aufgefasst werden.

Patentansprüche

1. Mehrschichtige Folie mit einer gleitfähigen Oberfläche, umfassend:
eine Oberflächenschicht, welche Polyethylennaphtalat umfasst; und
eine zweite Schicht, welche Polyethylenterephthalat umfasst;
wobei das Polyethylenterephthalat kristalline Strukturen genügender Größe und Menge aufweist, um die Oberflächenglätte der Oberflächenschicht herabzusetzen, so dass die Oberflächenrauheit R_A mindestens 10 nm, gemessen mit der Rodenstockmethode, beträgt, und wobei die mehrschichtige Folie frei von Gleitmitteln ist.

2. Folie gemäß Anspruch 1, wobei die Oberflächenschicht eine Oberflächenrauheit R_A von mindestens 20 nm, gemessen mit der Rodenstockmethode, aufweist.

3. Folie gemäß Anspruch 1, wobei die Oberflächenschicht eine Oberflächenrauheit R_Q von mindestens 30 nm, gemessen mit der Rodenstockmethode, aufweist.

4. Folie gemäß Anspruch 1, wobei die Oberflächenschicht eine Oberflächenrauheit R_A von mindestens 7 nm, gemessen mit der Interferometriemethode, aufweist.

5. Folie gemäß Anspruch 1, wobei die Oberflächenschicht eine Oberflächenrauheit R_Q von mindestens 9 nm, gemessen mit der Interferometriemethode, aufweist.

6. Folie gemäß Anspruch 1, wobei die Folie im Wesentlichen frei von Trübung ist.

7. Folie gemäß Anspruch 1, wobei die Folie einen Trübungsprozentsatz von weniger als 8% aufweist.

8. Folie gemäß Anspruch 1, wobei die Folie klar und irisierend ist.

9. Folie gemäß Anspruch 1, wobei die Folie einen statischen Reibungskoeffizienten von weniger als 3,2

aufweist.

10. Folie gemäß Anspruch 9, wobei die Folie einen statischen Reibungskoeffizienten von weniger als 1,0 aufweist.

11. Folie gemäß Anspruch 1, wobei die Folie einen kinetischen Reibungskoeffizienten von weniger als 1,0 aufweist.

12. Folie gemäß Anspruch 11, wobei die Folie einen kinetischen Reibungskoeffizienten von weniger als 0,6 aufweist.

13. Folie gemäß Anspruch 1, wobei die Oberflächenschicht und die zweite Schicht aneinander liegen.

14. Folie gemäß Anspruch 1, wobei die Oberflächenschicht eine Oberflächenrauheit R_Q von mindestens 20 nm, gemessen mit der Rodenstockmethode, aufweist.

15. Folie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, welche mindestens 9 Schichten enthält.

16. Folie gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Polyethylenterephthalat sphärolithische Strukturen enthält.

Es folgen 22 Blatt Zeichnungen

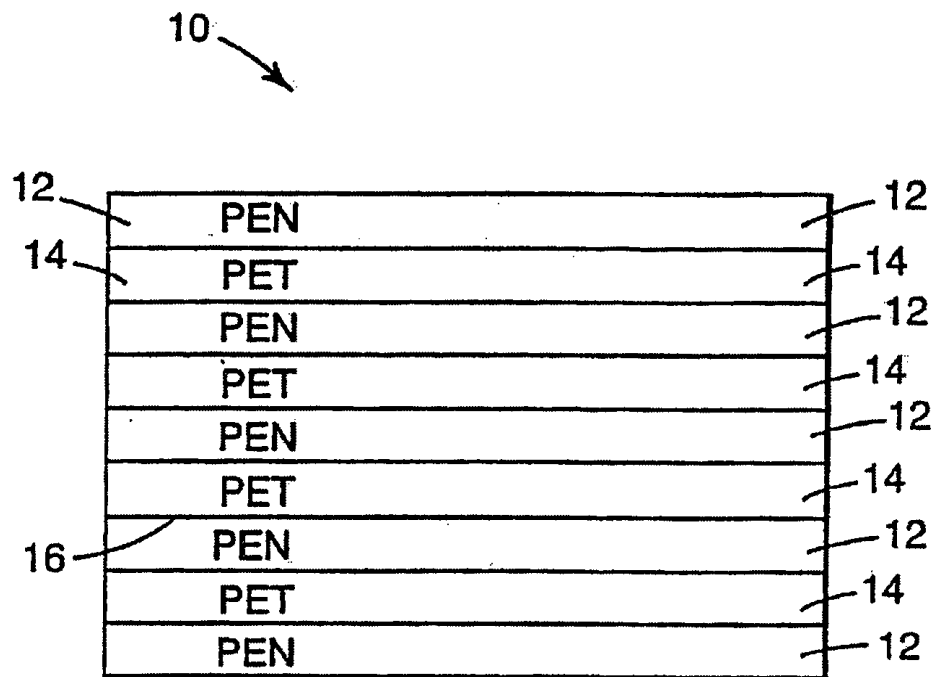


Fig. 1a

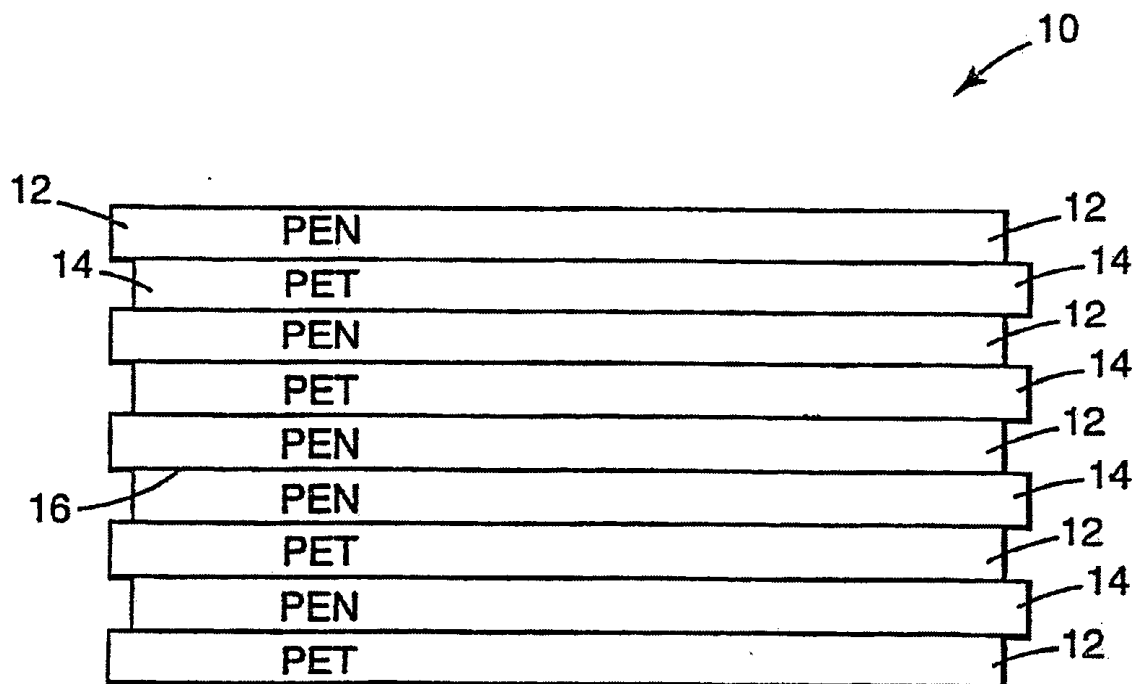


Fig. 1b

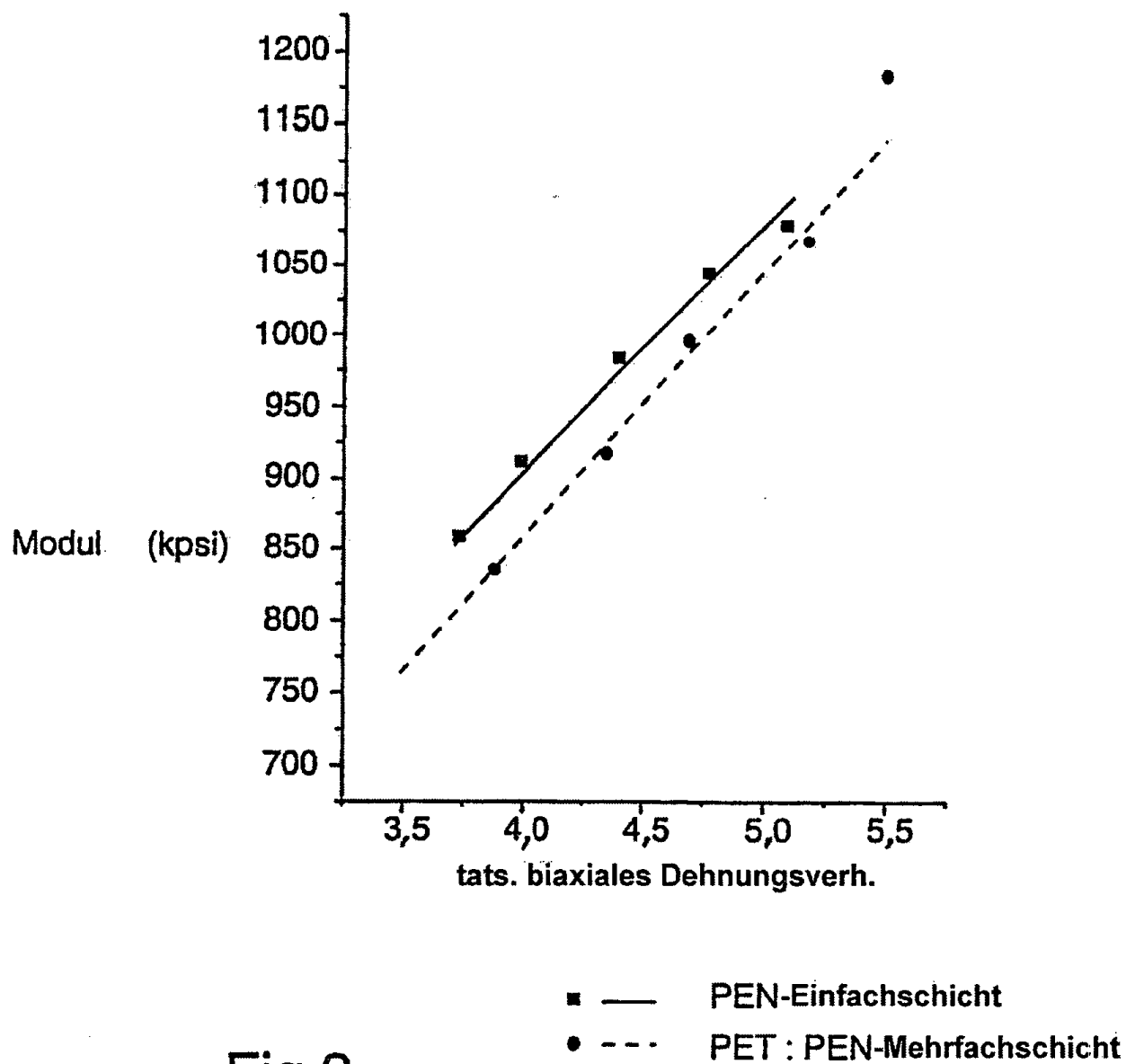


Fig.2

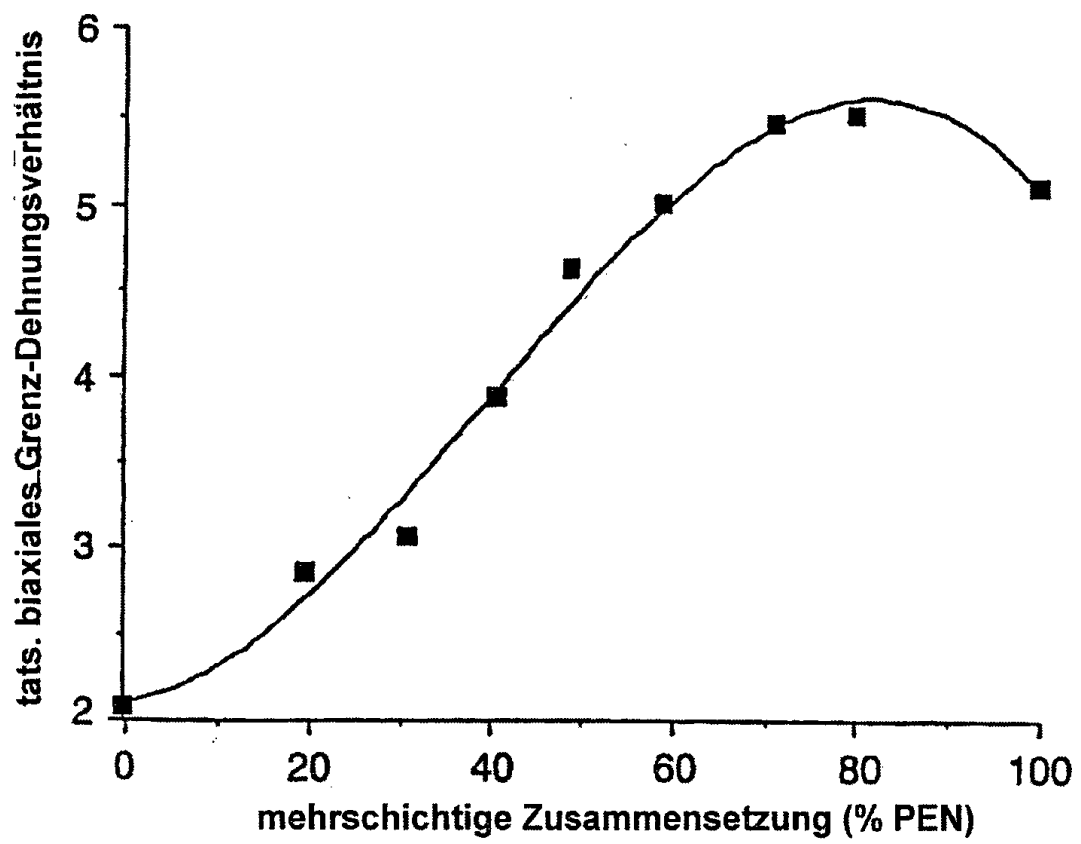
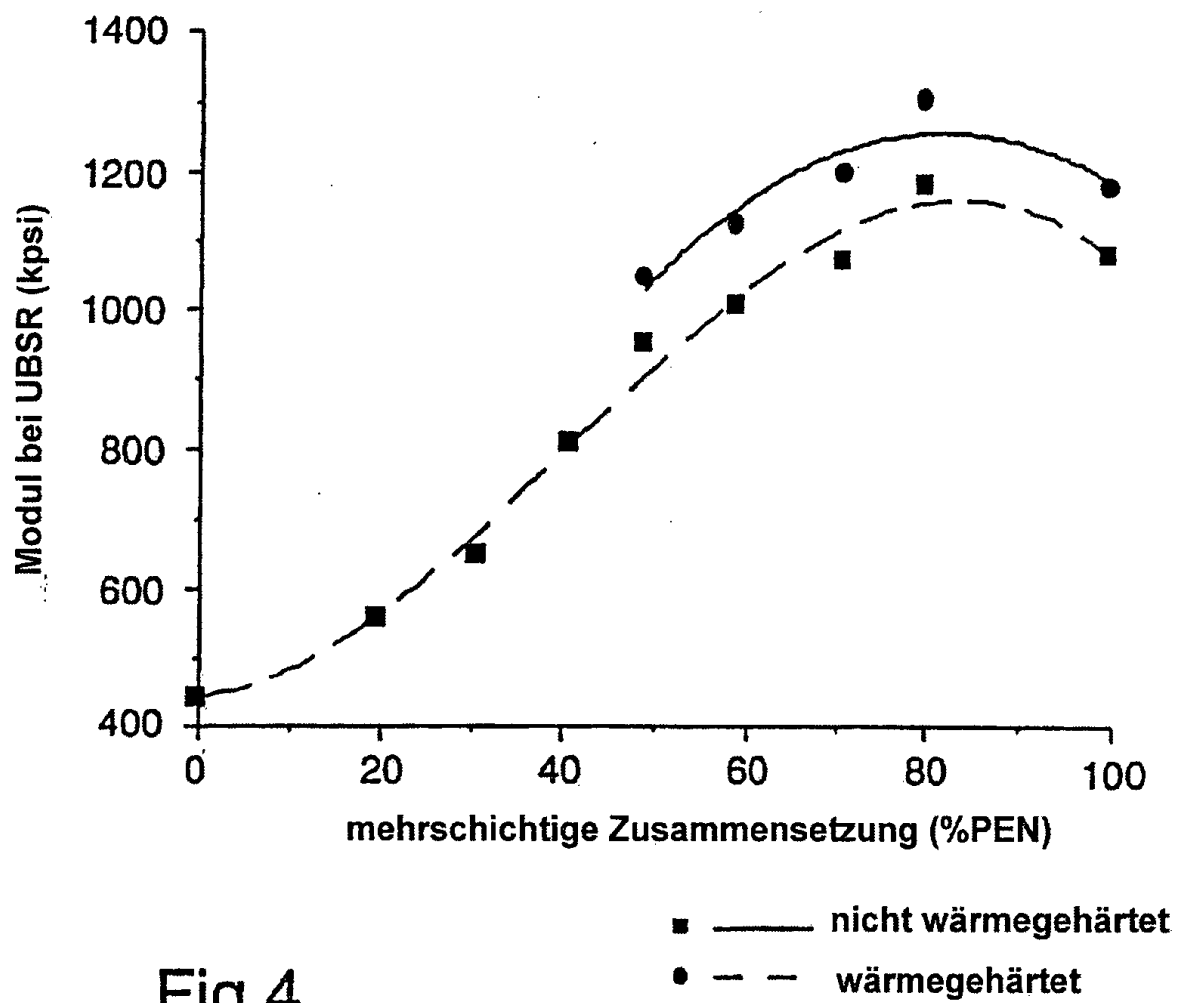
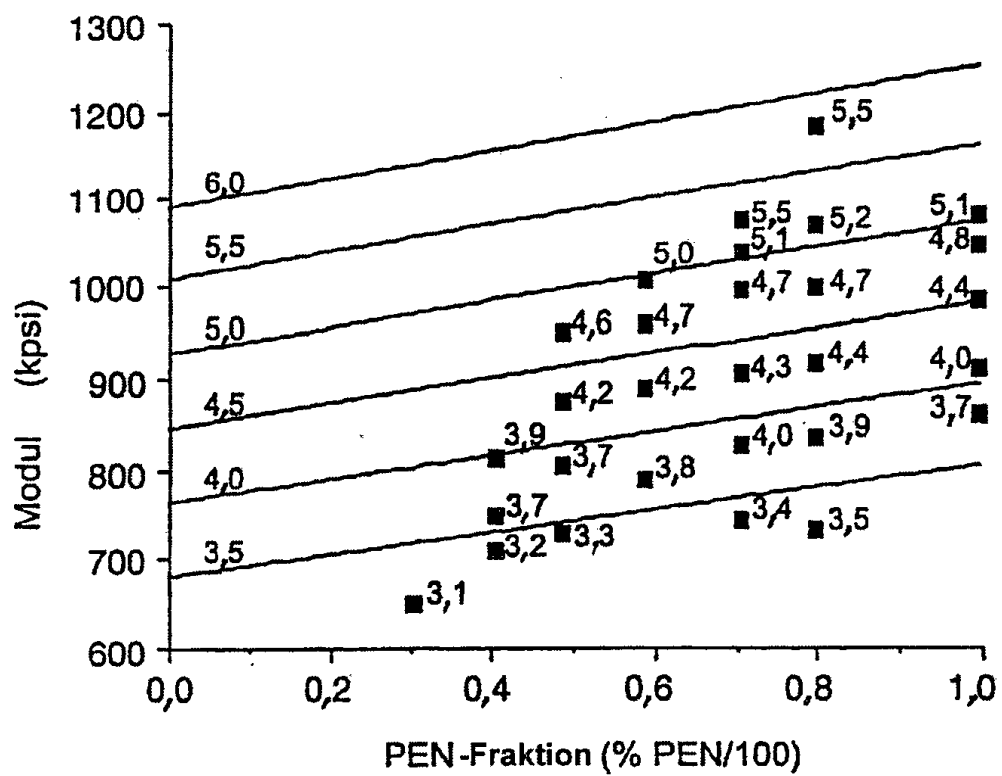


Fig.3





— angepasst an das doppelt-lineare Modell

Fig.5

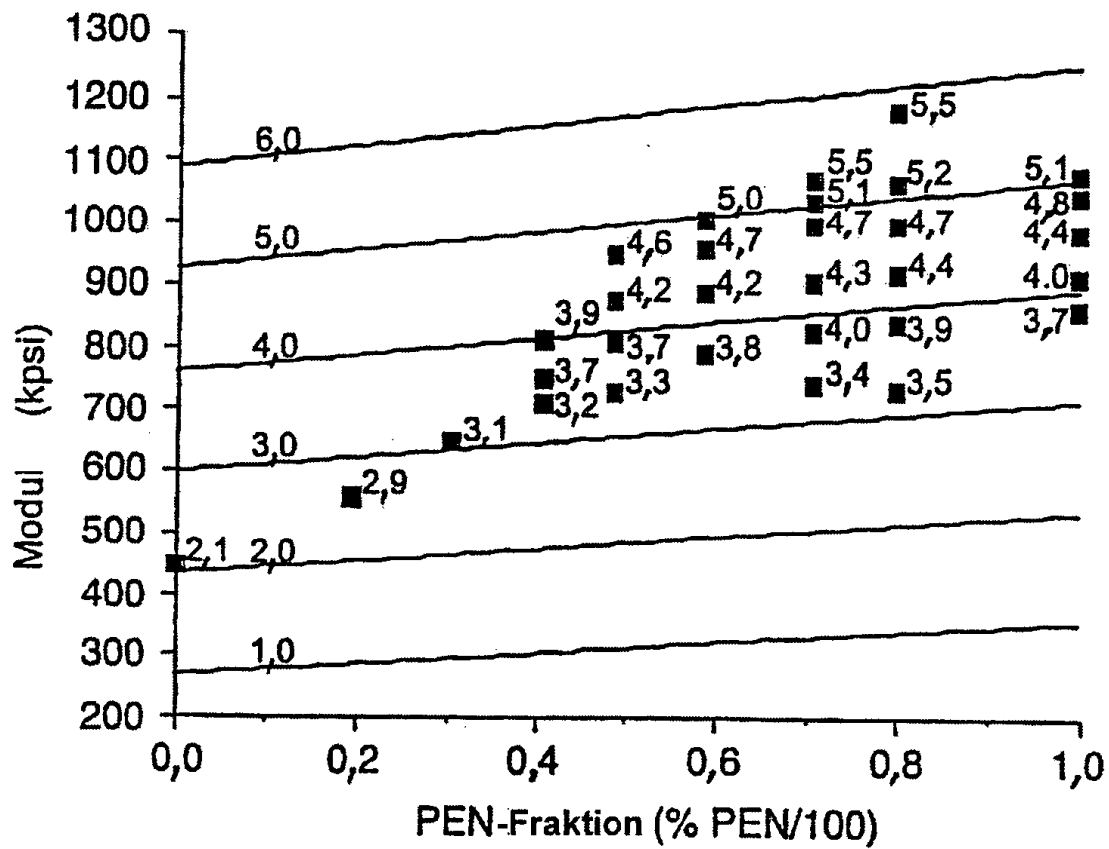


Fig.6

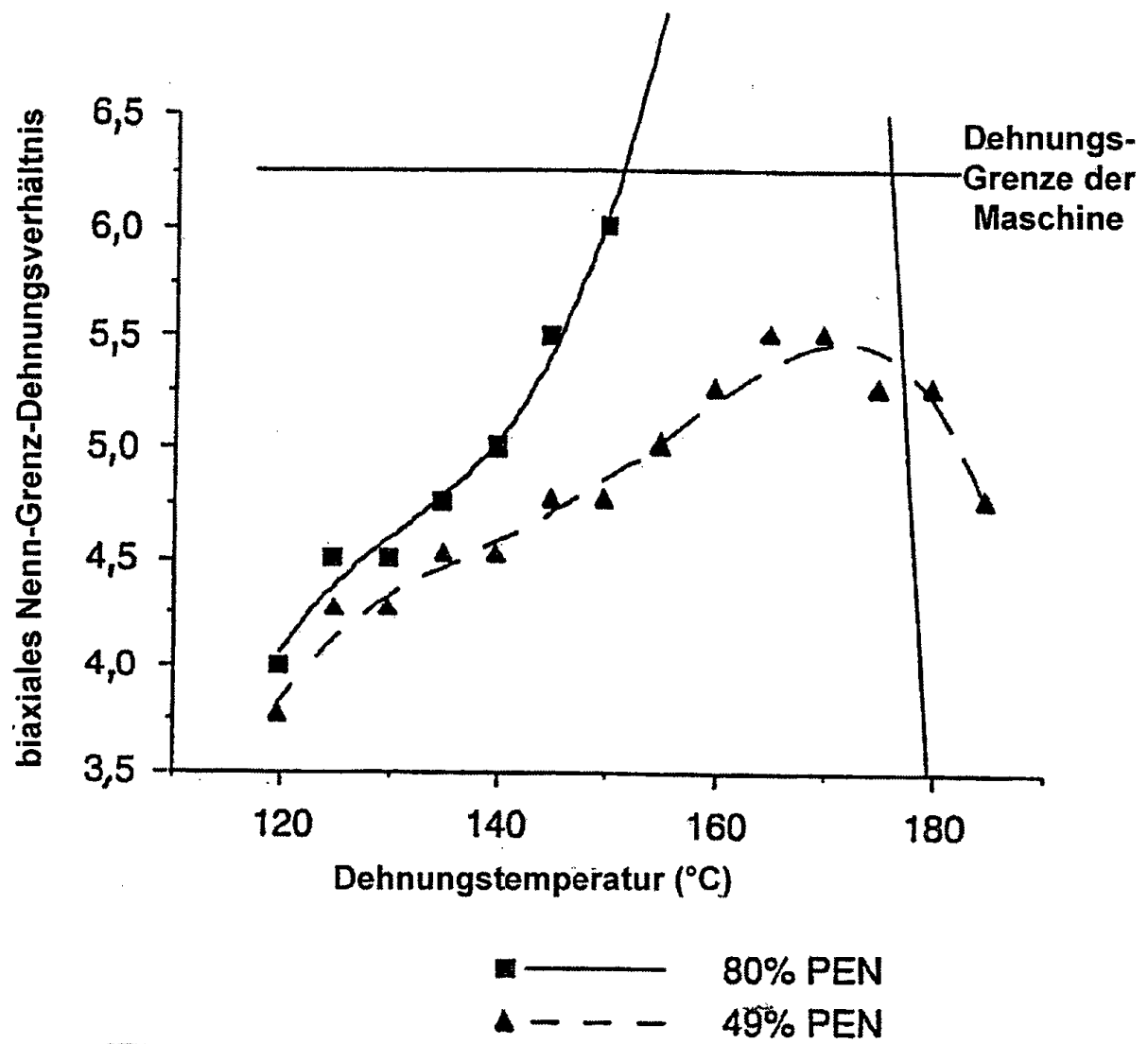
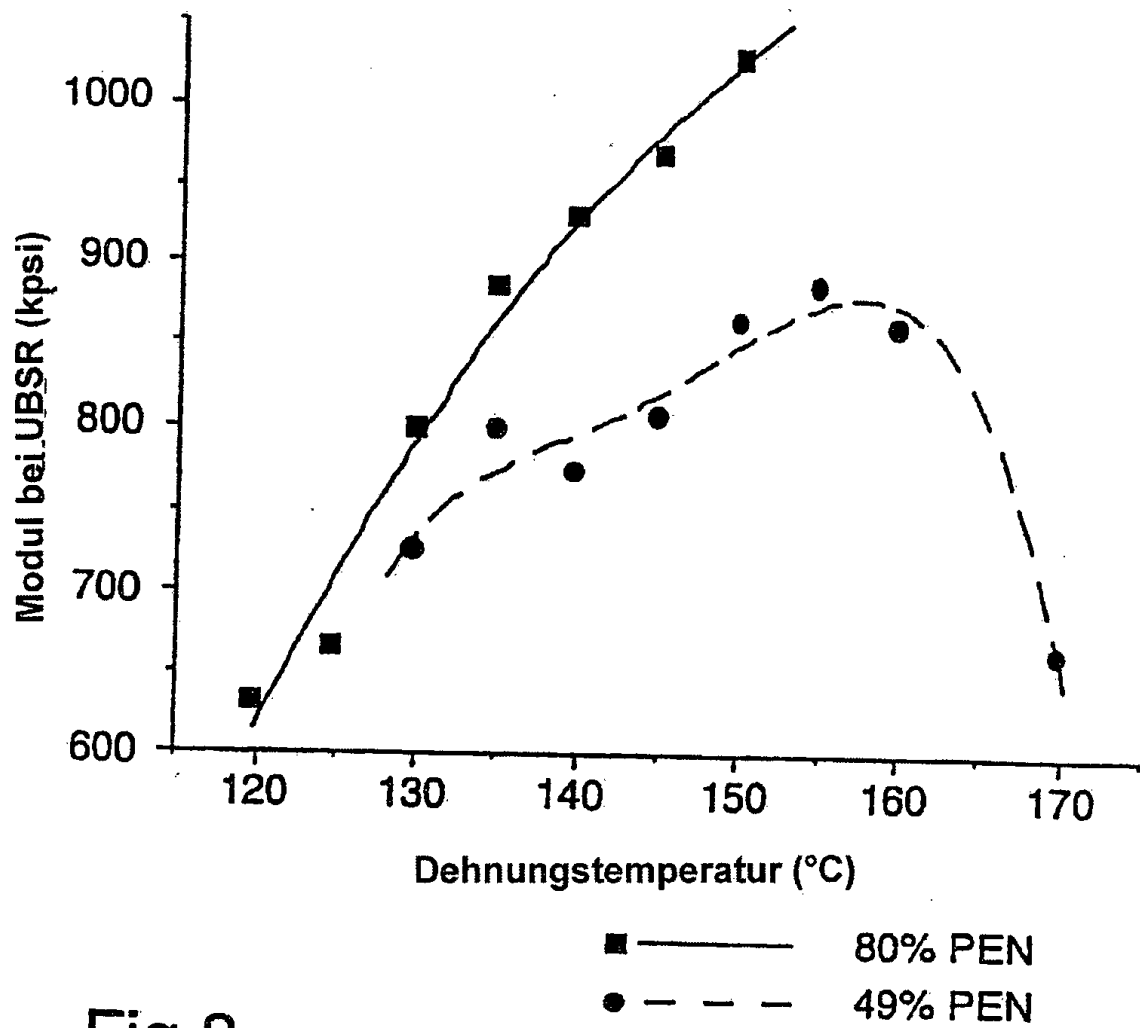


Fig.7



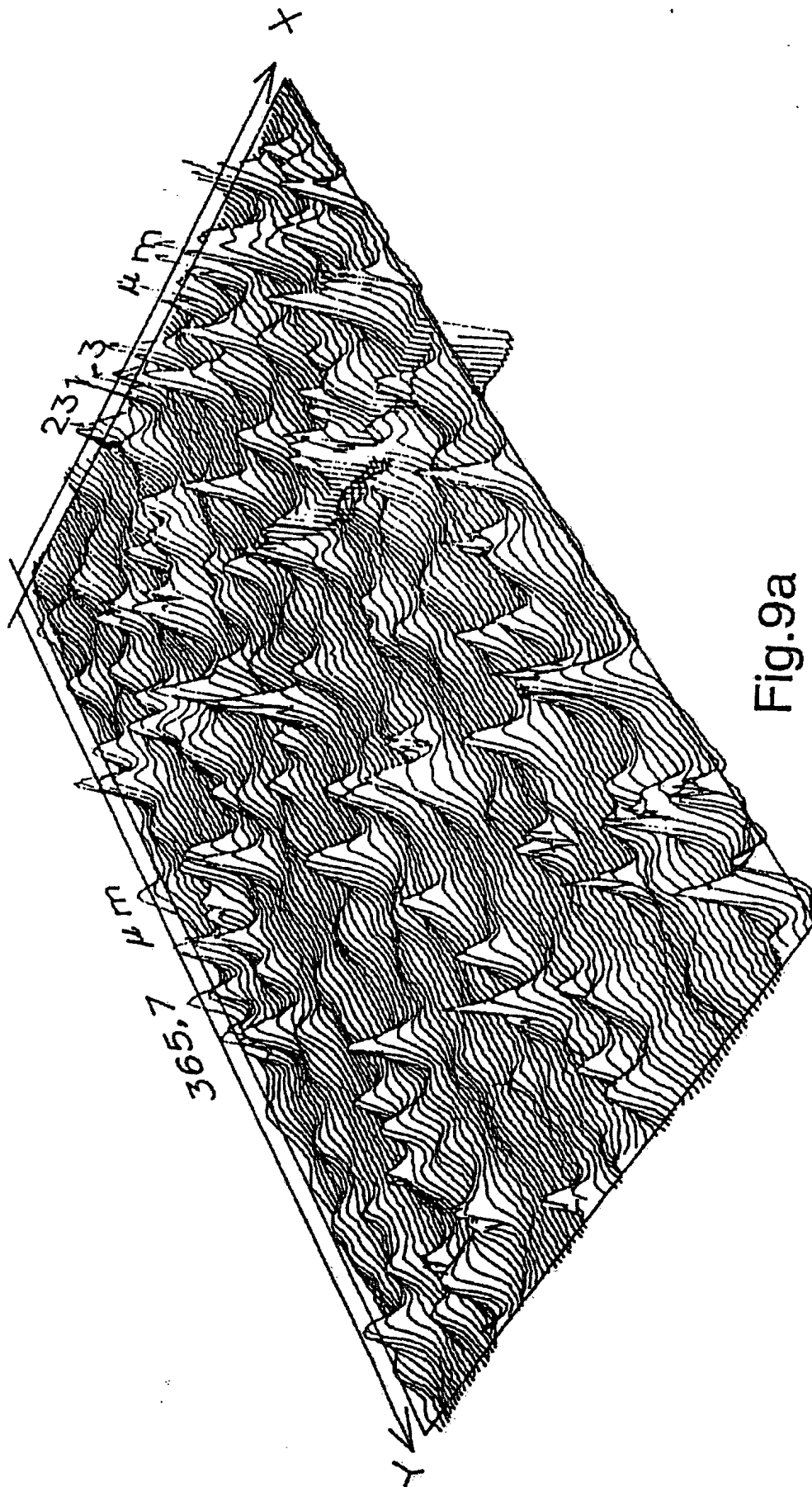


Fig.9a

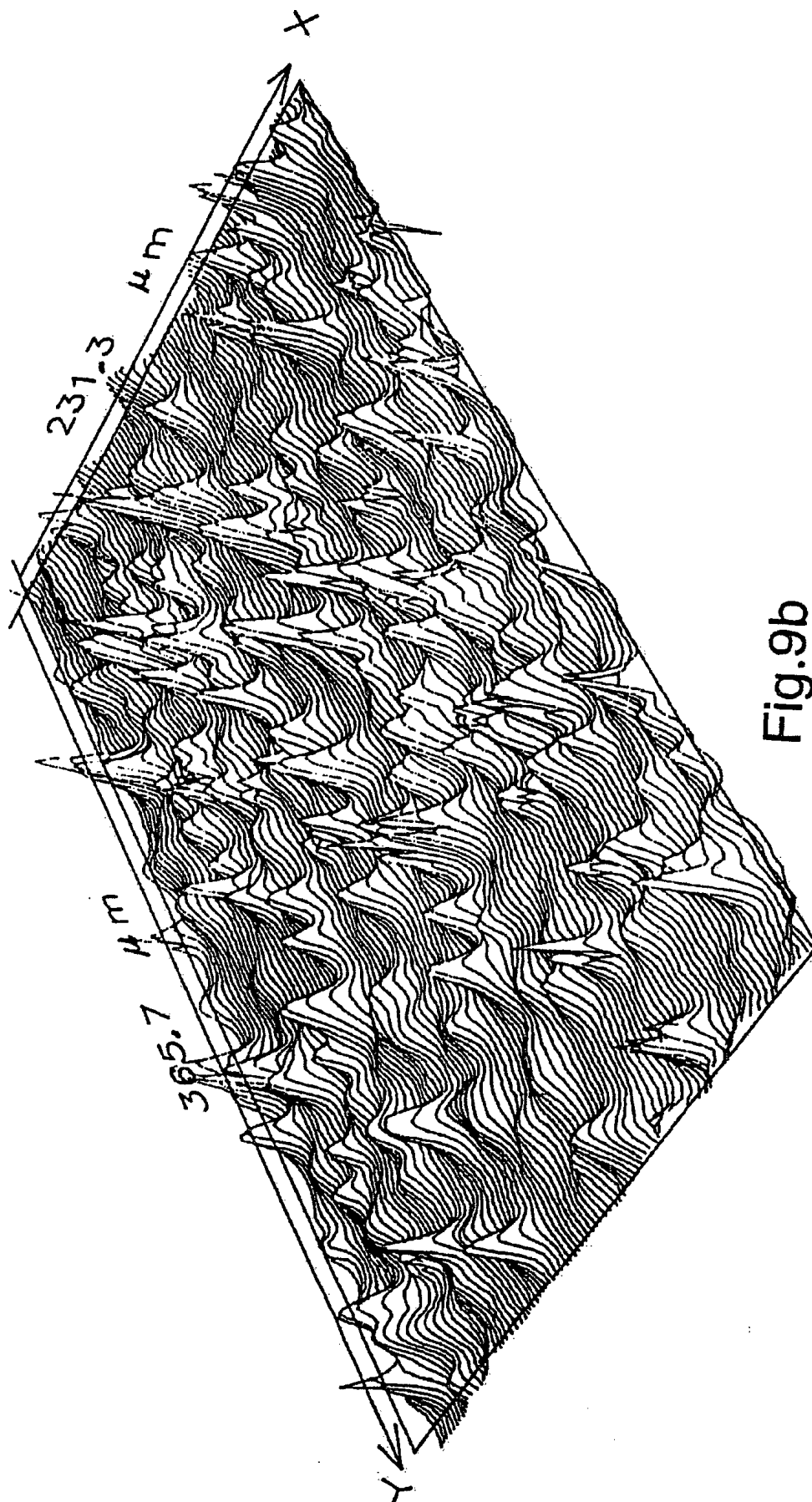


Fig.9b

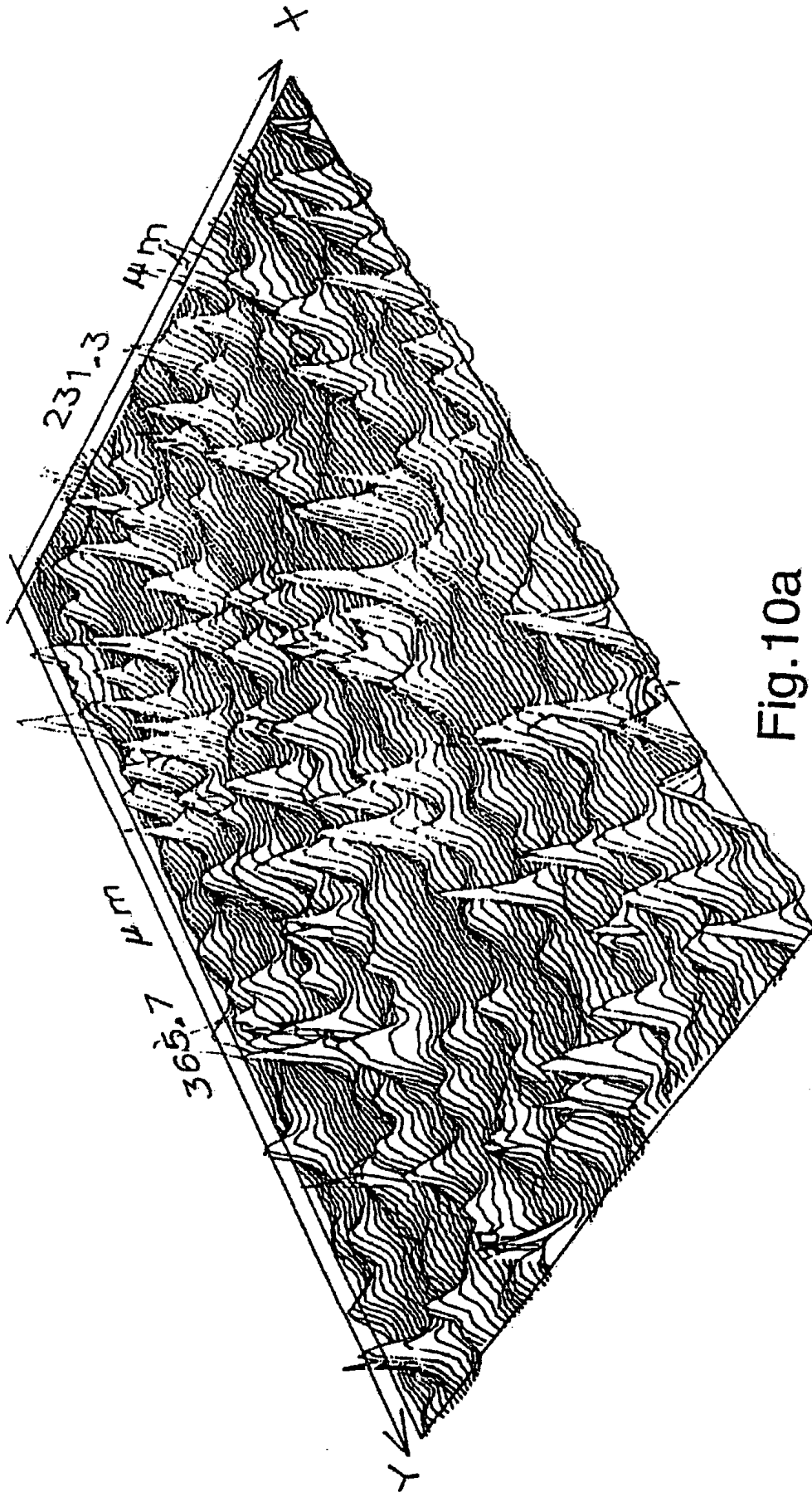


Fig. 10a

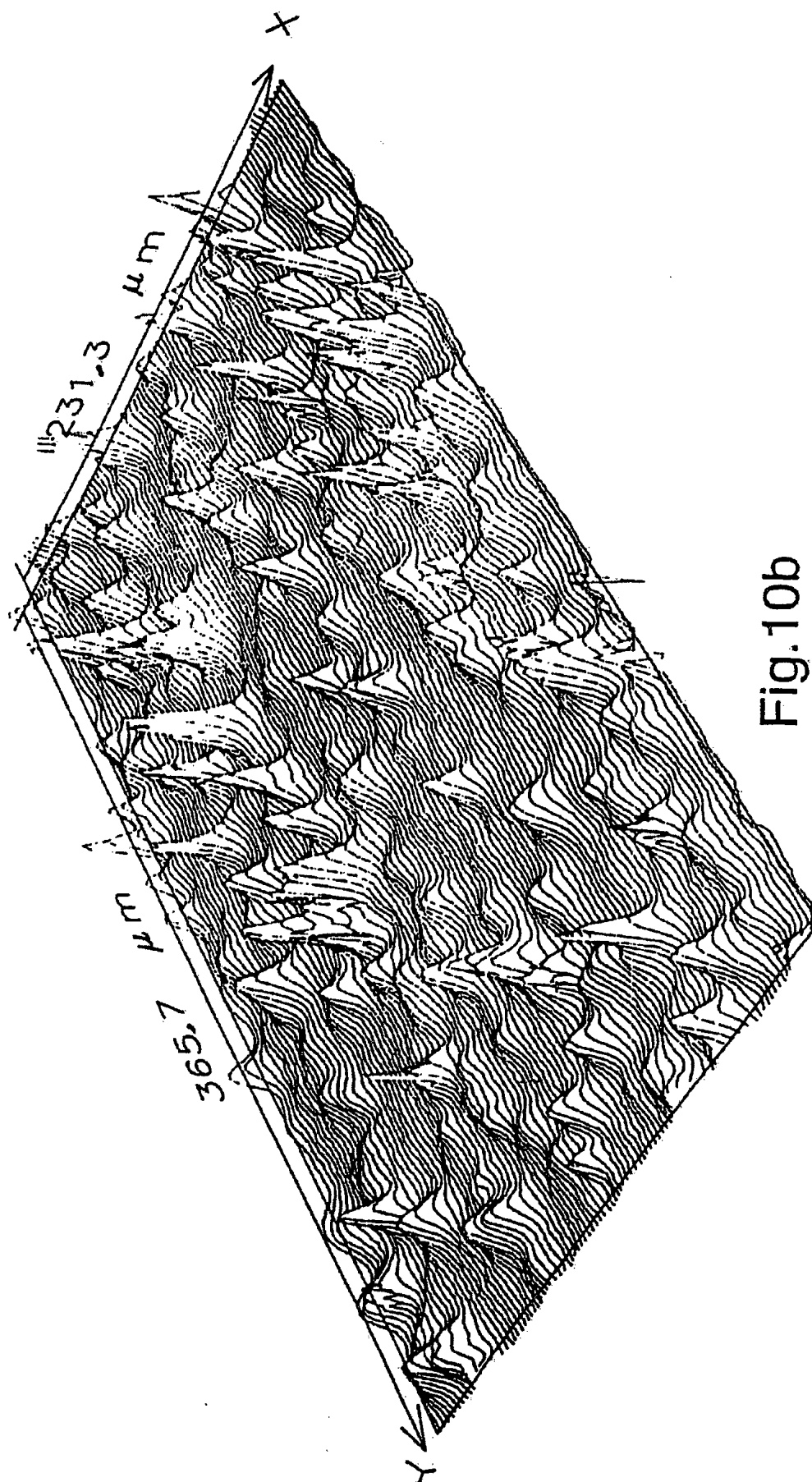


Fig.10b

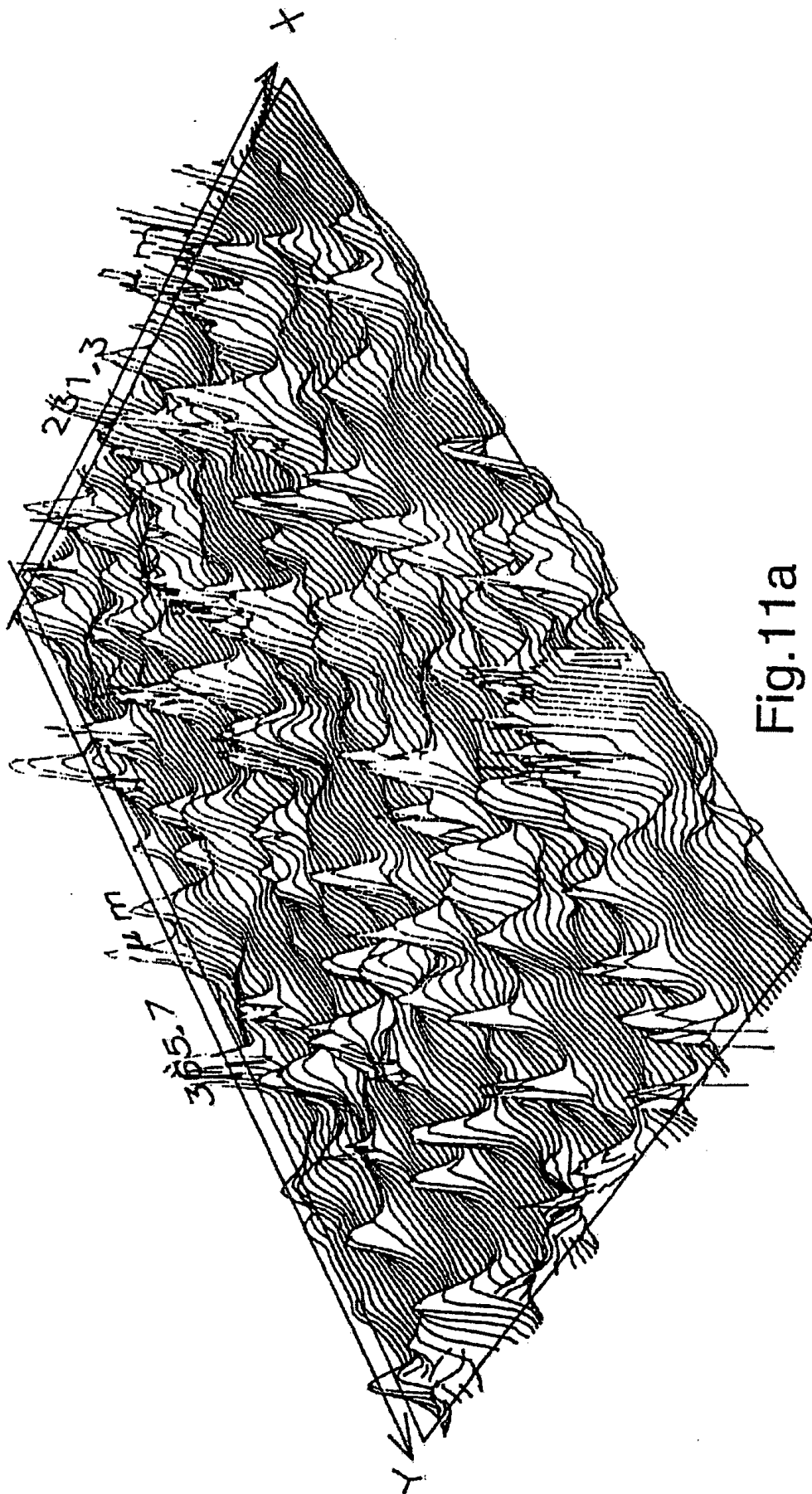


Fig.11a

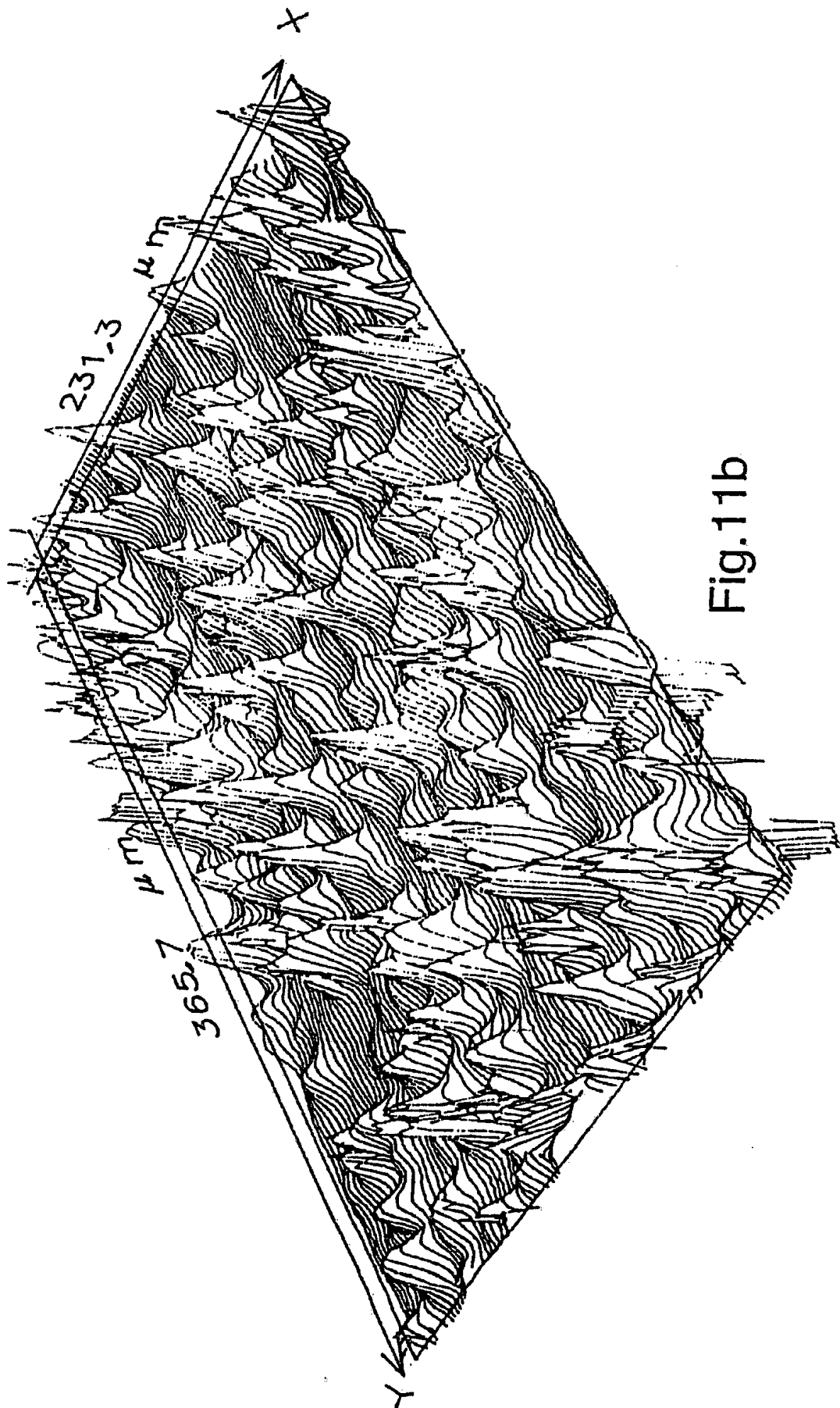


Fig.11b

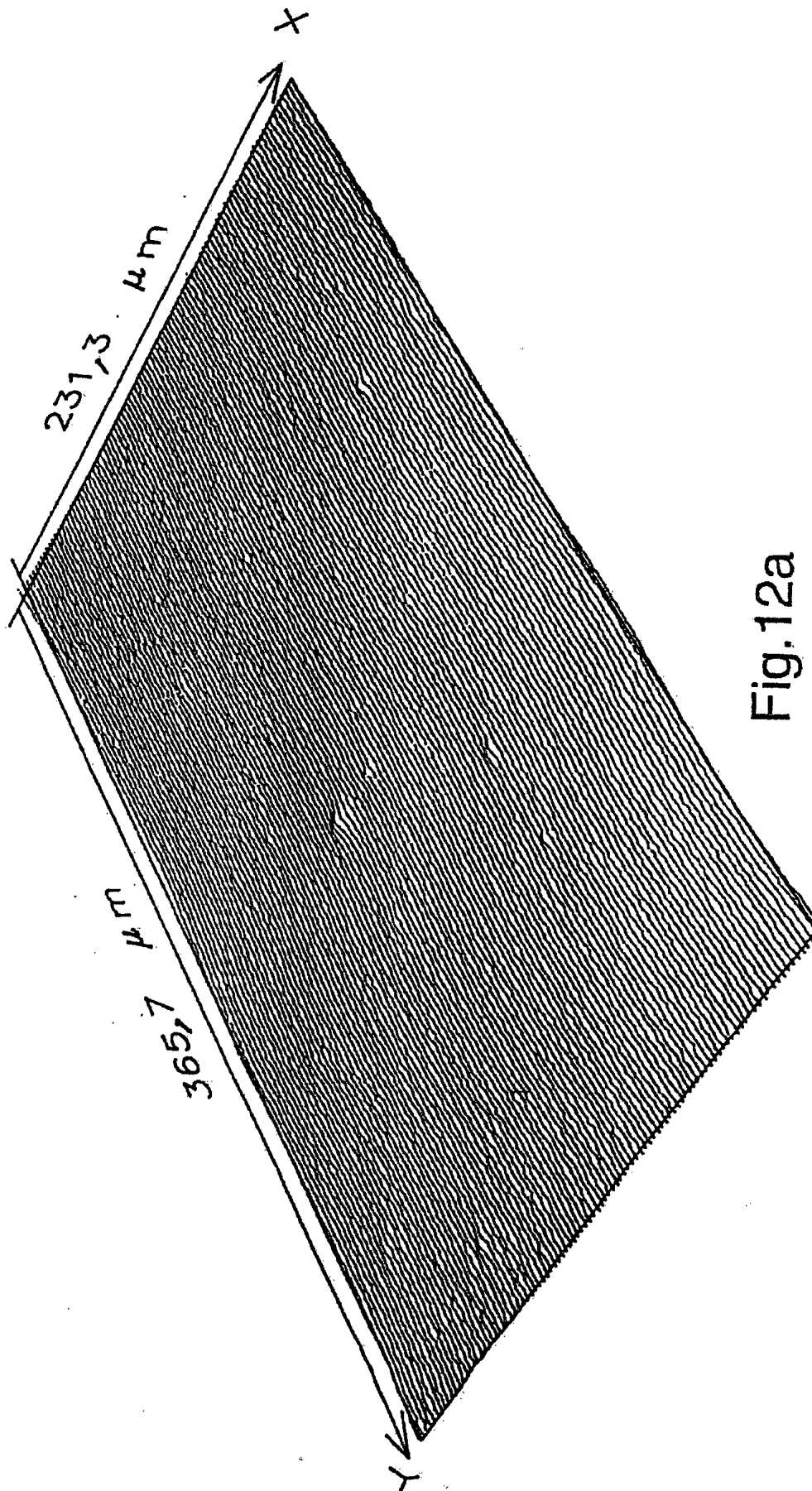


Fig.12a

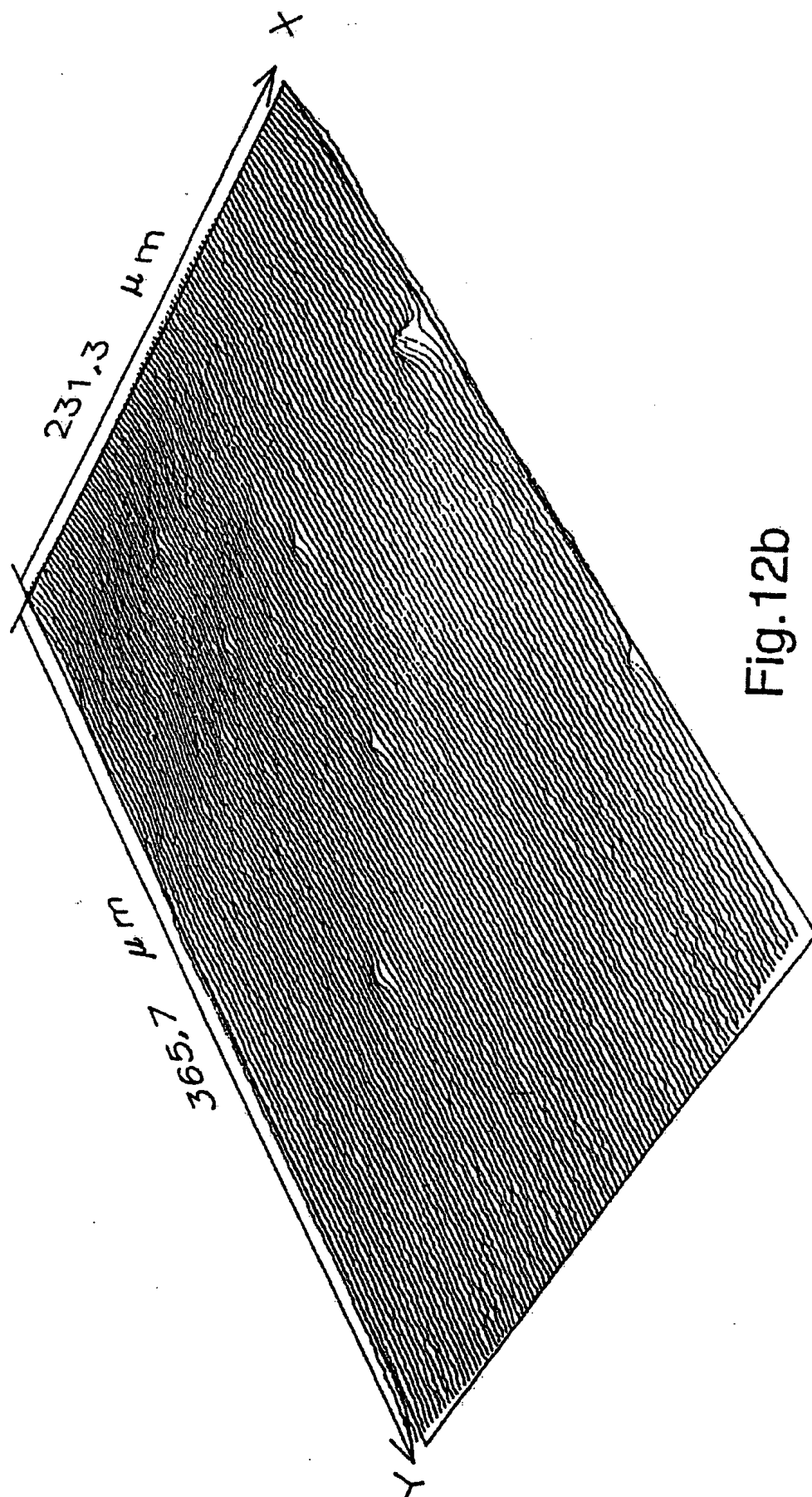


Fig.12b

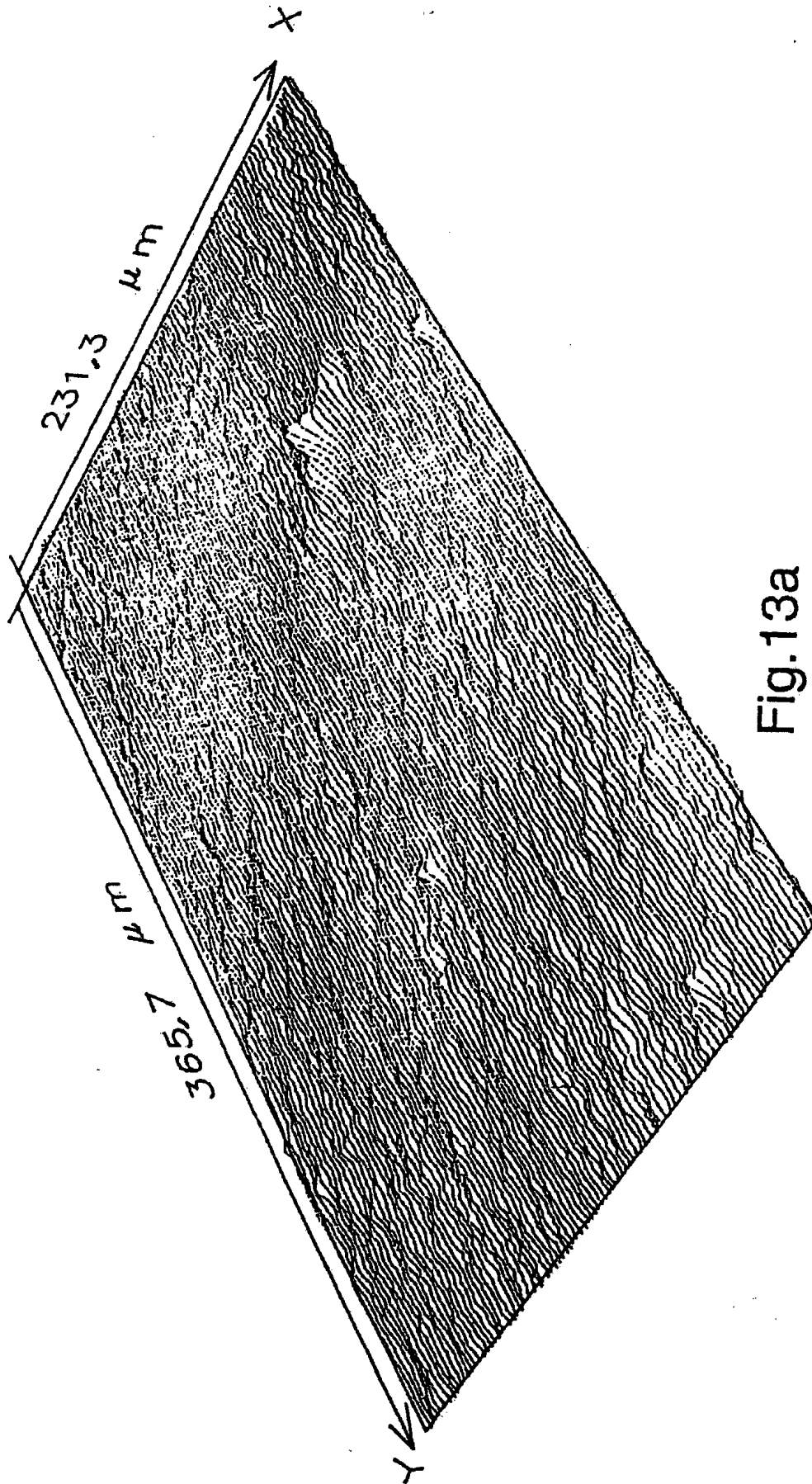


Fig.13a

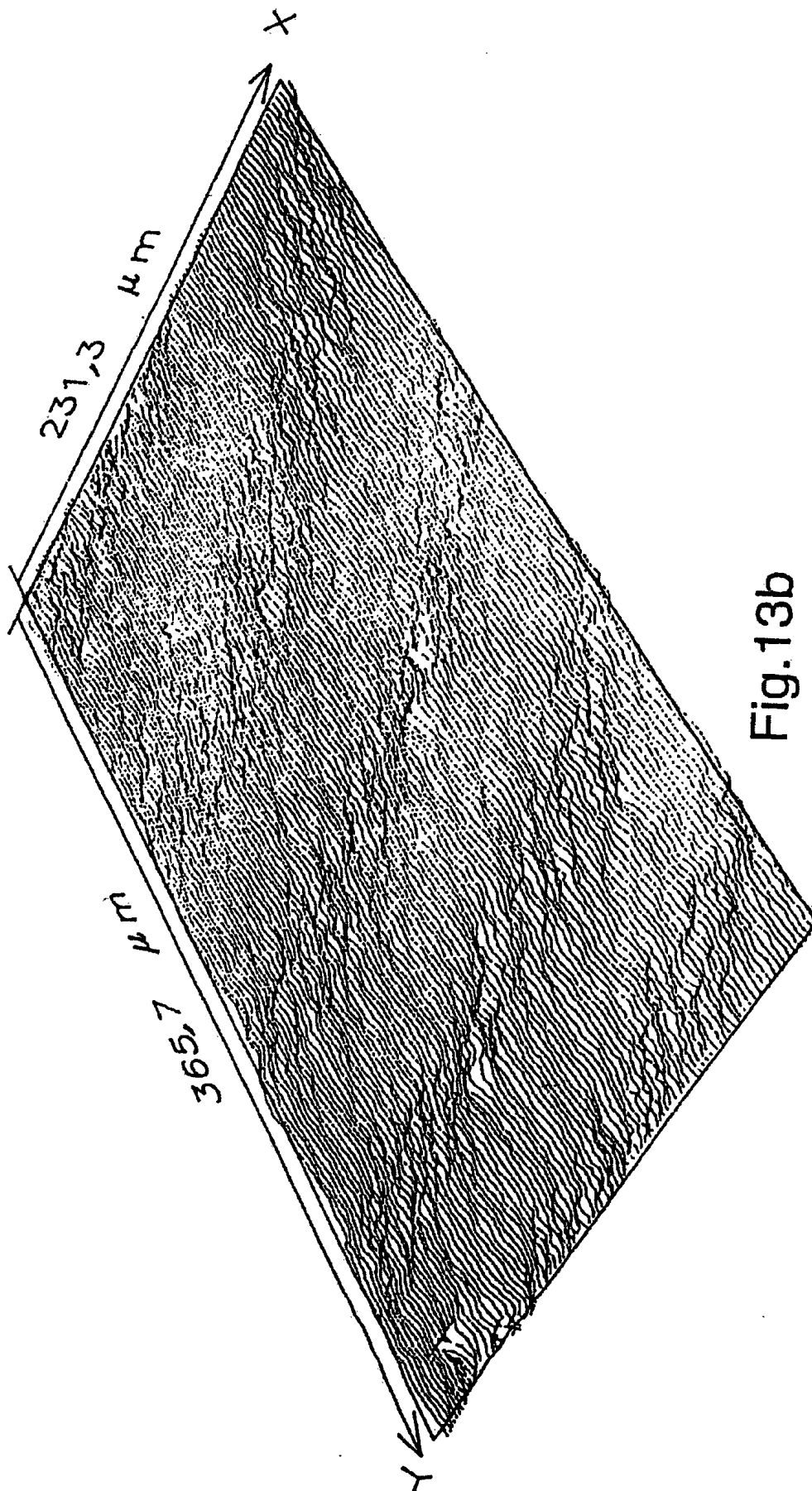


Fig.13b

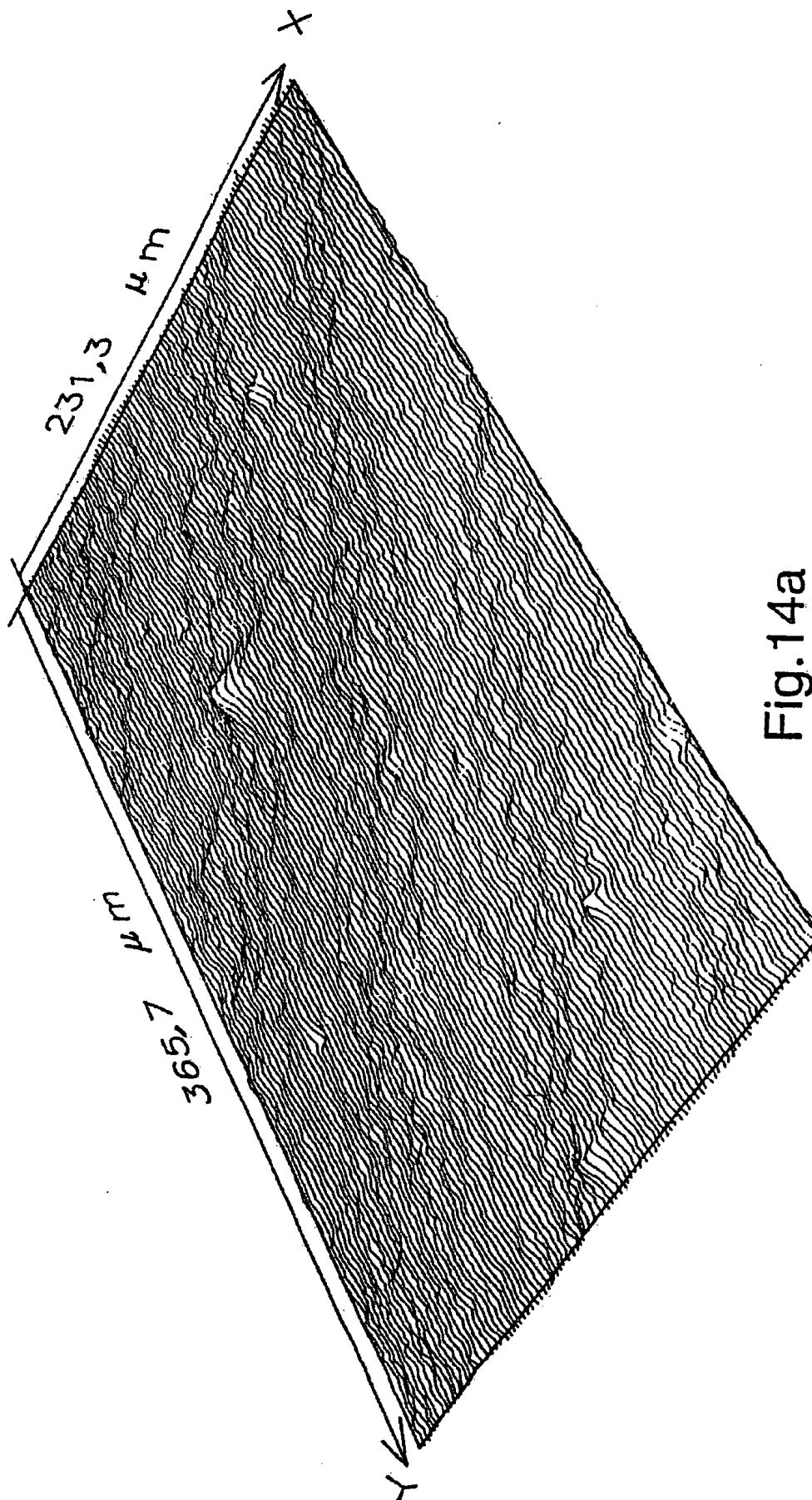


Fig.14a

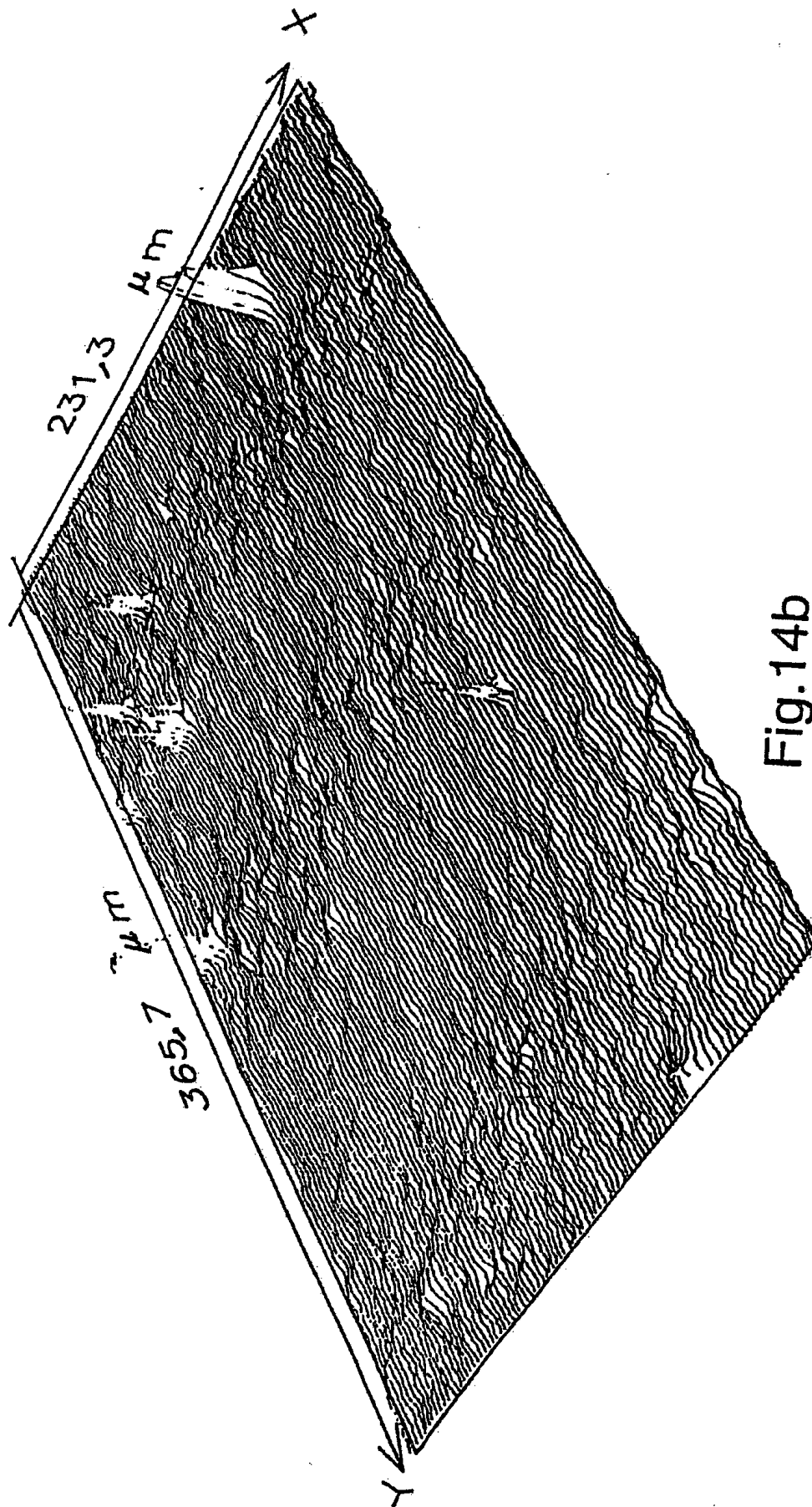
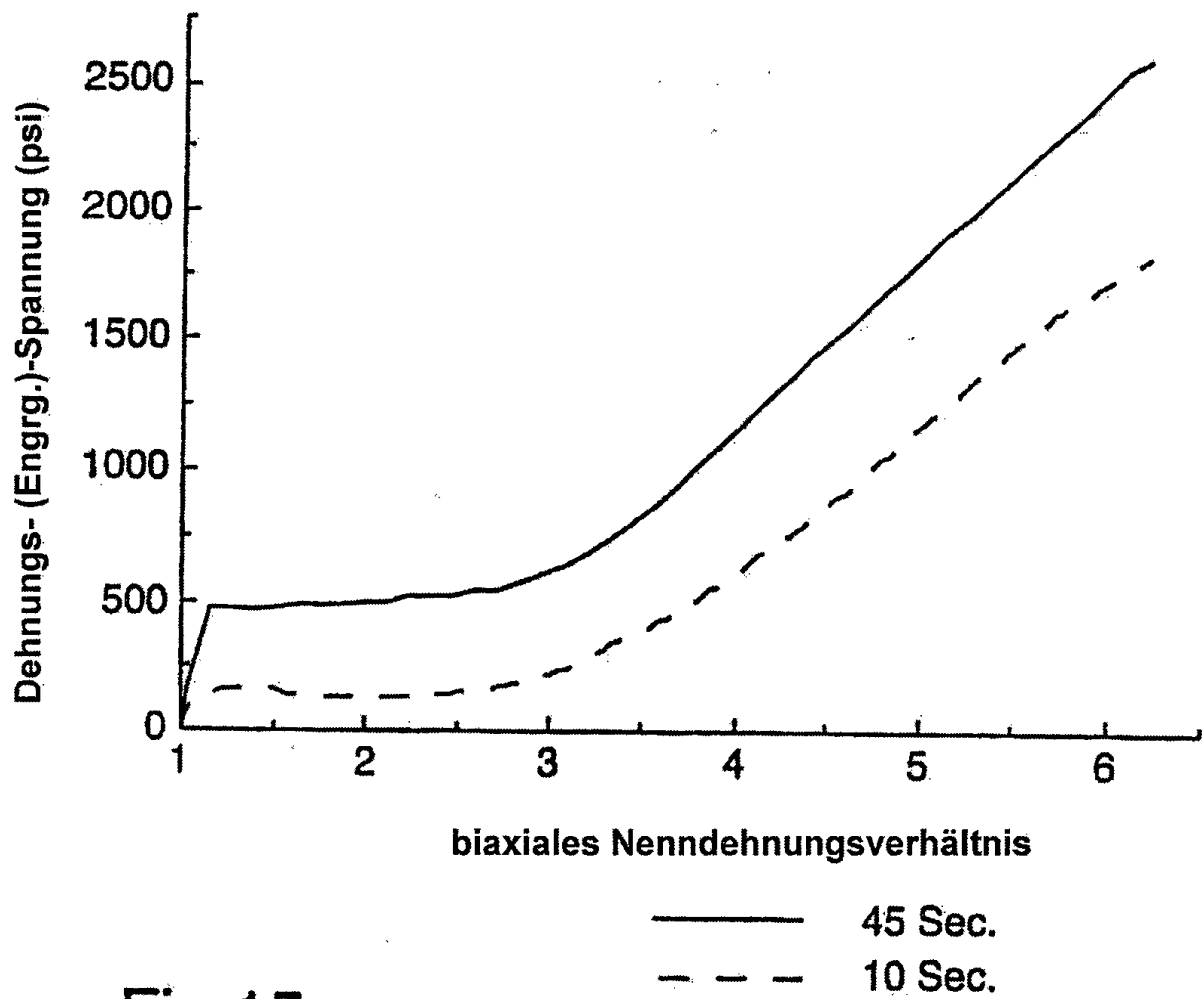


Fig.14b



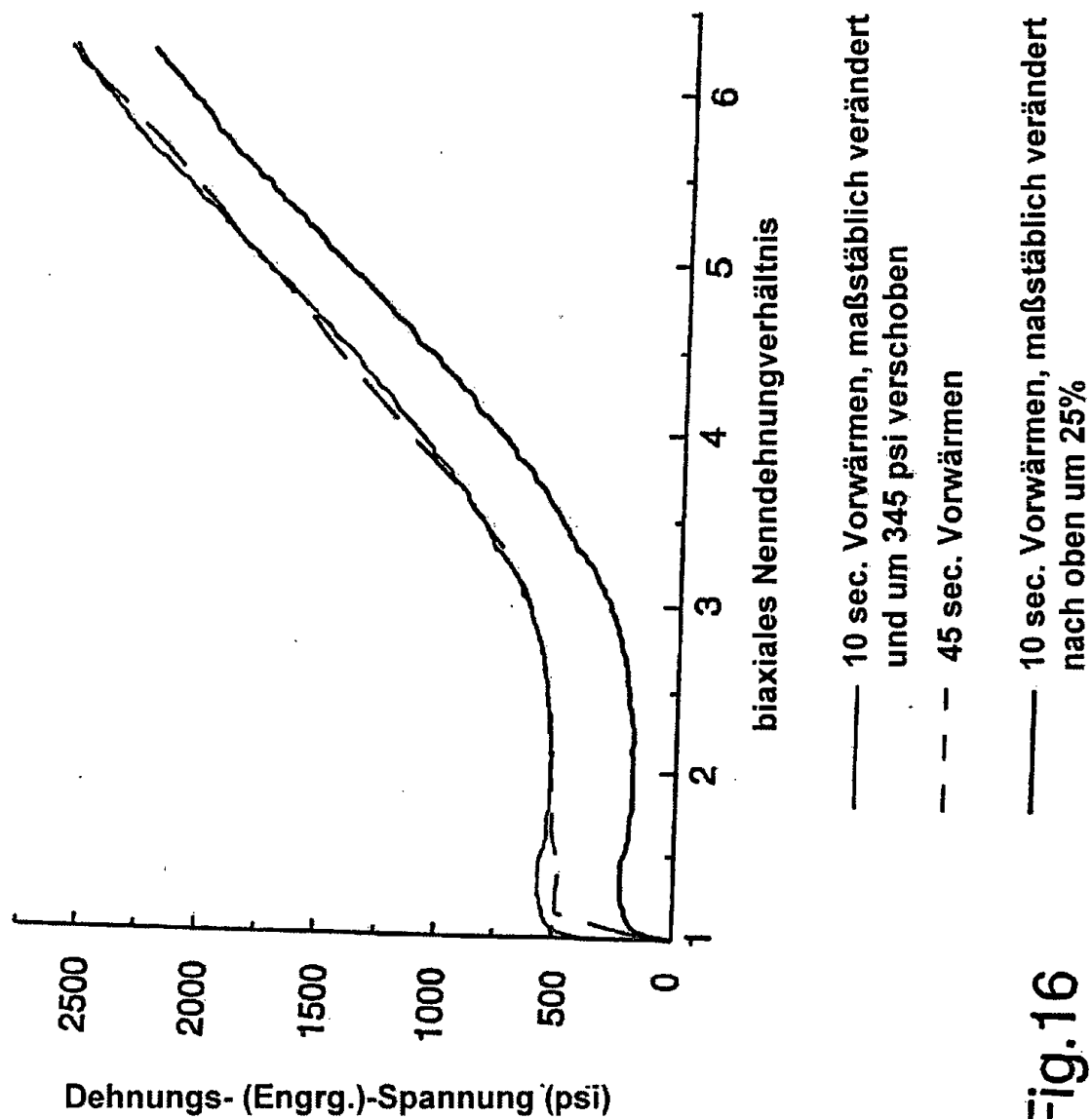


Fig.16