



(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2009 001 229.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2009/043439**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2009/142938**
(86) PCT-Anmelddatum: **11.05.2009**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **26.11.2009**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **12.05.2011**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **29.10.2015**

(51) Int Cl.: **C08G 73/10 (2006.01)**
C08K 3/00 (2006.01)
C09D 179/08 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
61/054,509 **20.05.2008** **US**

(73) Patentinhaber:
**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington,
Del., US**

(74) Vertreter:
**Abitz & Partner Patentanwälte mbB, 81925
München, DE**

(72) Erfinder:
**Aumann, Brian C., Pickerington, Ohio, US;
Boussaad, Salah, Wilmington, Del., US; Carney,
Thomas Edward, Orient, Ohio, US; Kourtakis,
Kostantinos, Media, Pa., US; Simmons, John W.,
Wilmington, Del., US**

(56) Ermittelter Stand der Technik:
US 6 217 996 B1
US 2004 / 0 151 928 A1
EP 1 672 009 A1

(54) Bezeichnung: **Thermisch und dimensional stabile Polyimidfolien und Verfahren, die sich darauf beziehen**

(57) Hauptanspruch: Folie umfassend:

A) ein Polyimid in einer Menge von 40 bis 95 Gewichtsprozent, auf die Folie bezogen, wobei das Polyimid abgeleitet ist von:
a) mindestens einem aromatischen Dianhydrid, wobei mindestens 85 Molprozent des aromatischen Dianhydrids ein Dianhydrid vom Starrstabtyp sind und
b) mindestens einem aromatischen Diamin, wobei mindestens 85 Molprozent des aromatischen Diamins ein Diamin vom Starrstabtyp sind und
B) einen Füllstoff, der:
a) weniger als 800 Nanometer in mindestens einer Dimension beträgt;
b) ein Seitenverhältnis von mehr als 3:1 aufweist;
c) in allen Dimensionen geringer als die Dicke der Folie ist; und
d) in einer Menge von 5 bis 60 Gewichtsprozent, auf das Gesamtgewicht der Folie bezogen, vorliegt, wobei der Füllstoff Plättchenalk oder ein nadelförmiges Titandioxid, bei dem mindestens ein Teil mit einem Aluminiumoxid beschichtet ist, umfasst.

Beschreibung**GEBIET DER OFFENBARUNG**

[0001] Diese Offenbarung bezieht sich allgemein auf Polyimidfolien, die eine vorteilhafte thermische und dimensionale Stabilität nicht nur über einen breiten Temperaturbereich sondern auch in Gegenwart von Zug- und anderen Dimensionsspannungen (z. B. Spulen-zu-Spulen-Verarbeitung) aufweisen. Noch spezifischer ist die vorliegende Offenbarung auf eine Klasse von Polyimidfolien gerichtet, die verwendet werden können, um empfindliche Leiter- und/oder Halbleiterkonfigurationen zu tragen, die bisher im Allgemeinen die thermische und/oder dimensionale Stabilität eines Substrats auf Metall- oder Keramikbasis erforderten.

HINTERGUND DER OFFENBARUNG

[0002] Dimensional empfindliche Leiter- und/oder Halbleiterkonfigurationen sind beispielsweise in Halbleiterpackungen vom Chipmaßstab, Dünnschichttransistor-Rückwandplatten und bei Solarzellenanwendungen anzutreffen. Keramik- und Metallfolien werden typischerweise als Substrate für derartige dimensionale empfindliche Leiter- und/oder Halbleiterkonfigurationen auf Grund ihrer dimensionalen und thermischen Stabilität über breite Temperaturbereiche und/oder unter Zugspannung oder Belastung verwendet (US20050072461, an Kuchiniski et al. vergeben, und US7271333, an Fabick et al. vergeben, beschreiben die Verwendung anorganischer Isolierschichten in Solarzellen), Keramik und Metalle haben jedoch Nachteile.

[0003] Keramikmaterialien (z. B. Glas) können schwer, voluminös sein und leicht brechen. Metallfolien neigen dazu, elektrisch leitfähig zu sein, was beim Tragen von Leitern und/oder Halbleitern oft nachteilig ist (z. B. würde ein Metallsubstrat im Allgemeinen die monolithische Integration von CIGS/CIS-Solarzellen hemmen).

[0004] Herkömmlichen Substraten auf Polyimidbasis fehlt gewöhnlich die thermische und dimensionale Stabilität eines Metalls oder Keramikmaterials. Beispielsweise können bei der Herstellung von CIGS/CIS-Solarzellen oder -Modulen optimale Verarbeitungstemperaturen 450°C übersteigen. Bei derartigen hohen Temperaturen neigen herkömmliche Polyimidfolien dazu, ein unerwünschtes Kriechen oder andere dimensionale Instabilität, insbesondere unter Zugspannung, wie beispielsweise bei einem Spulen-zu-Spulen-Prozess, aufzuweisen. Bei derartigen hohen Temperaturen können herkömmliche Polyimidfolien auch einen thermischen Abbau, wie beispielsweise Spröde, Abgasen oder auf andere Weise reduzierte mechanische Eigenschaften aufweisen. Es besteht daher ein Bedarf für eine Polyimidfolie, die eine thermische und dimensionale Stabilität für Hochtemperaturanwendungen aufweist.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Die Folien der vorliegenden Offenbarung besitzen eine Dicke von etwa 8 bis etwa 150 Mikron und enthalten etwa 40 bis etwa 95 Gewichtsprozent eines Polyimids, das abgeleitet ist von i. mindestens einem aromatischen Dianhydrid, wobei mindestens etwa 85 Molprozent eines derartigen aromatischen Dianhydrids ein Starrstab(rigid rod)-Dianhydrid sind, ii. mindestens einem aromatischem Diamin, wobei mindestens etwa 85 Molprozent eines derartigen aromatischen Diamins ein Starrstab(rigid rod)-Diamin sind. Die Folien der vorliegenden Offenbarung umfassen des Weiteren einen Füllstoff, der i. weniger als etwa 800 Nanometer in mindestens einer Dimension aufweist; ii. ein Seitenverhältnis von mehr als etwa 3:1 aufweist; iii. in allen Dimensionen geringer als die Dicke der Folie ist; und iv. in einer Menge von etwa 5 bis etwa 60 Gewichtsprozent, auf das Gesamtgewicht der Folie bezogen, vorliegt, wobei der Füllstoff Plättchenkalk oder ein nadelförmiges Titandioxid, bei dem mindestens ein Teil mit einem Aluminiumoxid beschichtet ist, umfasst.

GENAUE BESCHREIBUNG**DEFINITIONEN**

[0006] „Folie“ soll eine freistehende Folie oder Beschichtung auf einem Substrat bedeuten. Der Ausdruck „Folie“ wird austauschbar mit dem Ausdruck „Schicht“ verwendet und bezieht sich auf das Bedecken eines erwünschten Bereichs.

[0007] „Monolithische Integration“ soll das Integrieren (entweder in Serie oder parallel) einer Mehrzahl von Solarzellen unter Bildung eines Solarzellenmoduls bedeuten, wobei die Zelle/das Modul auf kontinuierliche Weise auf einer einzigen Folie oder einem einzigen Substrat, z. B. in einem Spulen-zu-Spulen-Betrieb, gebildet werden kann.

[0008] „CIGS/CIS“ soll Anordnungen bedeuten, die Folgendes umfassen: 1. eine absorptionsfähige Schicht umfassend: i. eine Kupfer-Indium-Gallium-Diselenidzusammensetzung; ii. eine Kupfer-Indium-Gallium-Disulfidzusammensetzung; iii. eine Kupfer-Indium-Diselenidzusammensetzung; iv. eine Kupfer-Indium-Disulfidzusammensetzung; oder v. irgendein Element oder eine Kombination von Elementen, die Kupfer, Indium, Gallium, Diselenid und/oder Disulfid substituieren können, gleichgültig, ob sie zur Zeit bekannt sind oder in der Zukunft entwickelt werden; und 2. eine untere Elektrode unterhalb der Absorberschicht, typischerweise Molybdän umfassend.

[0009] „Dianhydrid“, wie hier verwendet, soll Vorläufer oder Derivate davon umfassen, bei denen es sich vom technischen Standpunkt her eventuell nicht um ein Dianhydrid handelt, die jedoch trotzdem mit einem Diamin reagieren, um schließlich (nach dem richtigen Verarbeiten) ein Polyimid zu bilden. Auf ähnliche Weise soll „Diamin“ auch Vorläufer und Derivate von Diaminen umfassen, vorausgesetzt, der Vorläufer oder das Derivat ist in der Lage, mit einem Dianhydrid zu reagieren, um eine Polyaminsäure zu bilden, die wiederum zu einem Polyimid umgewandelt werden könnte.

[0010] Wie hier verwendet sollen die Ausdrücke „umfasst“, „umfassend“, „schließt ein“, „einschließlich“, „aufweist“, „aufweisend“ oder irgendeine Variation davon einen nichtexklusiven Einschluss umfassen. Beispielsweise ist eine Methode, ein Verfahren, Gebrauchsartikel oder Apparat, die/der eine Liste von Elementen umfasst, nicht unbedingt nur auf diese Elemente beschränkt, sondern kann andere Elemente einschließen, die nicht ausdrücklich aufgelistet oder einer solchen Methode, einem solchen Verfahren, Gebrauchsartikel oder Apparat inhärent sind. Des Weiteren bezieht sich „oder“ auf ein inklusives oder und nicht auf ein exklusives Oder, es sei denn, das Gegenteil wird ausdrücklich angegeben. Beispielsweise wird eine Bedingung A oder B durch eines der Folgenden erfüllt: A ist richtig (oder liegt vor) und B ist falsch (oder liegt nicht vor), A ist falsch (oder liegt nicht vor) und B ist richtig (oder liegt vor) und sowohl A als auch B sind richtig (oder liegen vor).

[0011] Auch werden die Artikel „ein“ oder „eine“ zum Beschreiben von erfindungsgemäßen Elementen und Komponenten verwendet. Dies erfolgt nur der Bequemlichkeit halber und um einen Allgemeinsinn der Erfindung anzugeben. Diese Beschreibung sollte so gelesen werden, dass sie Eines oder mindestens Eines umfasst und der Singular umfasst auch den Plural, es sei denn, es ist offensichtlich, dass etwas Anderes gemeint ist.

[0012] Die Folien der vorliegenden Offenbarung können bei Solarzellenanwendungen, in Halbleiterpackungen vom Chipmaßstab, Dünnschichttransistor-Rückwandplatten und/oder bei Anwendungen nützlich sein, bei denen ein Träger erforderlich ist, der dem Schrumpfen oder Kriechen (selbst unter Zugspannung, wie beispielsweise beim Spulen-zu-Spulen-Verarbeiten) innerhalb eines breiten Temperaturbereichs, wie beispielsweise zwischen etwa Raumtemperatur bis zu Temperaturen von über 400°C, 425°C oder 450°C, widersteht. In einer Ausführungsform ändert sich die Trägerfolie der vorliegenden Offenbarung bezüglich ihrer Größe um weniger als 1, 0,75, 0,5 oder 0,25 Prozent, wenn sie 30 Minuten lang einer Temperatur von 450°C unter einer Belastung in einem Bereich von 7,4–8,0 MPa (Megapascal) unterworfen wird. In einigen Ausführungsformen weisen die Polyimidträgerfolien der vorliegenden Offenbarung eine ausreichende dimensionale und thermische Stabilität auf, um eine brauchbare Alternative zu Metall- oder Keramikträgermaterialien darzustellen.

[0013] Die Polyimidträgerfolien der vorliegenden Offenbarung können beispielsweise in Dünnschichtsolarzellen verwendet werden. Werden sie bei einer CIGS/CIS-Anwendung eingesetzt, so können die Polyimidträgerfolien der vorliegenden Offenbarung eine thermisch und dimensional stabile, flexible Folie bereitstellen, auf der eine untere Elektrode (wie beispielsweise eine Molybdänelektrode) direkt auf der Polyimidträgerfolienoberfläche gebildet werden kann. Über der unteren Elektrode kann eine Absorberschicht in einem Herstellungsschritt zur Bildung einer CIGS/CIS-Solarzelle aufgebracht werden. In einigen Ausführungsformen ist die untere Elektrode flexibel. Die Polyimidfolie kann mit thermisch stabilem, anorganischem: Textilstoff, Papier (z. B. Glimmerpapier), Plattenmaterial oder Netzwerk oder Kombinationen davon verstärkt werden. In einigen Ausführungsformen weist die Trägerfolie der vorliegenden Offenbarung ausreichende elektrische Isoliereigenschaften auf, um zu erlauben, dass multiple CIGS/CIS-Solarzellen monolithisch in ein Solarzellenmodul integriert werden. In einigen Ausführungsformen bieten die Trägerfolien der vorliegenden Offenbarung Folgendes:

- i. eine geringe Oberflächenrauheit, d. h. eine durchschnittliche Oberflächenrauheit (Ra) von weniger als 1000, 750, 500, 400, 350, 300 oder 275 Nanometern;
- ii. geringe Niveaus an Oberflächendefekten; und/oder
- iii. andere nützliche Oberflächenmorphologie,
um unerwünschte Defekte, wie beispielsweise elektrische Kurzschlüsse, zu reduzieren oder hemmen.

[0014] In einer Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen Folien einen Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) in der Ebene im Bereich zwischen (und wahlweise einschließlich) irgendwelchen zwei der Fol-

genden auf: 1, 5, 10, 15, 20 und 25 ppm/°C, wobei der Wärmeausdehnungskoeffizient in der Ebene (WAK) zwischen 50°C und 350°C gemessen wird. In einigen Ausführungsformen wird der WAK innerhalb dieses Bereichs noch weiter optimiert, um unerwünschte Rissbildung auf Grund von Wärmedehnungsfehlanpassung irgendeines spezifisch getragenen Materials, das der vorliegenden Offenbarung gemäß ausgewählt wird (z. B. die CIGS/CIS-Absorberschicht bei CIGS/CIS-Anwendungen) noch weiter zu reduzieren oder zu eliminieren. Im Allgemeinen wird beim Bilden des Polyimids ein chemischer Umwandlungsvorgang (im Gegensatz zu einem thermischen Umwandlungsvorgang) zu einer Polyimidfolie mit niedrigerem WAK führen. Dies ist bei einigen Ausführungsformen besonders nützlich, da sehr niedrige WAK-(< 10 ppm/°C)Werte erhalten werden können, die denjenigen empfindlicher Leiter- und Halbleiterschichten, die darauf abgesetzt werden, genau entsprechen. Chemische Umwandlungsverfahren zum Umwandeln von Polyaminsäure zu Polyimid sind allgemein bekannt und brauchen hier nicht näher beschrieben zu werden. Die Dicke einer Polyimidträgerfolie kann sich ebenfalls auf den WAK auswirken, wobei dünnerne Folien dazu neigen, einen niedrigeren WAK (und dickere Folien einen höheren WAK) zu ergeben, und daher kann die Foliendicke zum genauen Abstimmen des WAK, je nach irgend einer spezifischen ausgewählten Anwendung, verwendet werden. Die Folien der vorliegenden Offenbarung besitzen eine Dicke in einem Bereich zwischen (and wahlweise einschließlich) irgendeiner der folgenden Dicken (in Mikron): 8, 10, 12, 15, 20, 25, 50, 75, 100, 125 und 150 Mikron. Monomere und Füllstoffe innerhalb des Umfangs der vorliegenden Offenbarung können auch zum genauen Abstimmen des WAK innerhalb des obigen Bereichs ausgewählt oder optimiert werden. Durchschnittliches Fachwissen und Versuche sind eventuell zum genauen Abstimmen irgendeines spezifischen WAK der Polyimidfolien der vorliegenden Offenbarung, je nach der spezifischen ausgewählten Anwendung, notwendig. Der WAK in der Ebene der Polyimidfolie der vorliegenden Offenbarung kann durch thermomechanische Analyse unter Anwendung eines TMA-2940 von TA Instruments, das mit 10°C/min bis zu 380°C betrieben und dann gekühlt und erneut auf 380°C erhitzt wird, erhalten werden, wobei der WAK in ppm/°C während des Wiedererhitzungs-Scans zwischen 50°C und 350°C erhalten wird.

[0015] Die Polyimidträgerfolien der vorliegenden Offenbarung sollten eine hohe thermische Stabilität aufweisen, so dass die Folien sich nicht wesentlich abbauen, an Gewicht verlieren, reduzierte mechanische Eigenschaften aufweisen oder signifikante Mengen flüchtiger Substanzen, z. B. während des Vorgangs des Absetzens der Absorberschicht bei einer CIGS/CIS-Anwendung der vorliegenden Offenbarung, abgeben. Bei einer CIGS/CIS-Anwendung sollte die Polyimidträgerfolie der vorliegenden Offenbarung dünn genug sein, um dem Solarzellenmodul kein übermäßiges Gewicht hinzuzufügen, jedoch dick genug, um bei Betriebsspannungen, die in einigen Fällen 400, 500, 750 oder 1000 Volt oder mehr erreichen können, hohe elektrisch Isolierung bereitzustellen.

[0016] Der vorliegenden Offenbarung gemäß wird ein Füllstoff der Polyimidfolie hinzugegeben, um den Polyimidspeichermodul zu erhöhen. In einigen Ausführungsformen halt der Füllstoff der vorliegenden Offenbarung den Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK) der Polyimidschicht aufrecht oder reduziert ihn, während der Modul immer noch erhöht wird. In einigen Ausführungsformen erhöht der Füllstoff den Speichermodul über die Glasübergangstemperatur (Tg) der Polyimidfolie. Typischerweise erlaubt der Zusatz von Füllstoff das Beibehalten mechanischer Eigenschaften bei hohen Temperaturen und kann die Handhabungscharakteristiken verbessern. Die Füllstoffe der vorliegenden Offenbarung:

1. besitzen eine Dimension von weniger als 800 Nanometern (und in einigen Ausführungsformen weniger als 750, 650, 600, 550, 500, 475, 450, 425, 400, 375, 350, 325, 300, 275, 250, 225 oder 200 Nanometern) in mindestens einer Dimension (da Füllstoffe eine Reihe verschiedener Gestalten in einer Dimension aufweisen können und da die Füllstoffgestalt irgendeiner Dimension entlang variieren kann, soll „mindestens eine Dimension“ einen zahlenmäßigen Durchschnitt dieser Dimension entlang bedeuten);
2. weisen ein Seitenverhältnis von mehr als 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder 15 zu 1 auf;
3. betragen weniger als 100, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15 oder 10 Prozent der Dicke der Folie in allen Dimensionen; und
4. liegen in einer Menge zwischen und wahlweise einschließlich irgendwelchen zwei der folgenden Prozentsätze vor: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, und 60 Gewichtsprozent, auf das Gesamtgewicht der Folie bezogen.

[0017] Geeignete Füllstoffe sind im Allgemeinen bei Temperaturen über 450°C stabil und in einigen Ausführungsformen reduzieren sie die elektrischen Isolierungseigenschaften der Folie nicht signifikant. In einer Ausführungsform weisen die Füllstoffe der vorliegenden Offenbarung ein Seitenverhältnis von mindestens 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder 15 zu 1 auf. In einer Ausführungsform beträgt das Seitenverhältnis 6:1 oder mehr. In einer anderen Ausführungsform beträgt das Füllstoffseitenverhältnis 10:1 oder mehr und in einer anderen Ausführungsform beträgt das Seitenverhältnis 12:1 oder mehr. Der Füllstoff umfasst Plättchentalk und/oder nadelförmiges Titandioxid, bei dem mindestens ein Teil mit einem Aluminiumoxid beschichtet ist.

[0018] In noch einer anderen Ausführungsform können Kohlefaser und Graphit in Kombination mit anderen Füllstoffen zum Erhöhen der mechanischen Eigenschaften verwendet werden. Jedoch muß man oft darauf achten, dass die Graphit- und/oder Kohlefaserbeladung unter 10% bleibt, da Graphit- und Kohlefaserfüllstoffe die Isoliereigenschaften reduzieren können und in vielen Ausführungsformen reduzierte elektrische Isoliereigenschaften nicht wünschenswert sind. In einigen Ausführungsformen wird der Füllstoff mit einem Haftmittel beschichtet. In einigen Ausführungsformen wird der Füllstoff mit einem Aminosilan-Haftmittel beschichtet. In einigen Ausführungsformen wird der Füllstoff mit einem Dispergiermittel beschichtet. In einigen Ausführungsformen wird der Füllstoff mit einer Kombination eines Haftmittels und eines Dispergiermittels beschichtet. Alternativ können das Haftmittel und/oder Dispergiermittel direkt in die Folie eingearbeitet und nicht unbedingt auf den Füllstoff als Schicht aufgetragen werden.

[0019] In einigen Ausführungsformen wird ein Filtriersystem eingesetzt, um sicherzustellen, dass die endgültige Folie keine diskontinuierlichen Bereiche enthält, die größer als die erwünschte maximale Füllstoffgröße sind. In einigen Ausführungsformen wird der Füllstoff einer intensiven Dispersionsenergie, wie beispielsweise Rühren und/oder Mischen bei hoher Schergeschwindigkeit oder Medienmahlen oder anderen Dispergiertechniken, einschließlich der Verwendung von Dispergiermitteln unterworfen, wenn er in die Folie eingearbeitet wird (oder in einen Folienvorläufer eingearbeitet wird), um die unerwünschte Agglomeration über die erwünschte maximale Füllstoffgröße zu hemmen. Mit steigendem Seitenverhältnis des Füllstoffs steigt auch die Tendenz des Füllstoff, sich auf die Außenflächen der Folie auszurichten oder sich auf andere Weise zwischen diesen zu positionieren, was zu einer zunehmend glatten Folie besonders dann führt, wenn die Füllstoffgröße abnimmt.

[0020] Allgemein gesprochen ist die Folienglätte wünschenswert, da eine Oberflächenrauheit die Funktionsfähigkeit der Schicht oder Schichten, die oben abgesetzt worden ist/sind stören, die Wahrscheinlichkeit elektrischer oder mechanischer Defekte erhöhen und die Gleichförmigkeit der Eigenschaften der Folie entlang reduzieren kann. In einer Ausführungsform wird der Füllstoff (und irgendwelche diskontinuierlichen Bereiche) während der Folienbildung ausreichend dispergiert, derart, dass der Füllstoff (und irgendwelche diskontinuierlichen Bereiche) ausreichend zwischen den Oberflächen der Folie bei der Folienbildung dispergiert wird, um eine endgültige Folie bereitzustellen, die eine durchschnittliche Oberflächenrauheit (Ra) von weniger als 1000, 750, 500 oder 400 Nanometern aufweist. Die Oberflächenrauheit, wie hier geboten, kann durch optische Oberflächenprofilometrie unter Bereitstellen von Ra-Werten, wie beispielsweise durch Messern auf einem Veeco Wyco NT-Instrument Serie 1000 in VSI-Modus bei 25,4x oder 51,2x mit Hilfe der Wyco Vision 32-Software bestimmt werden.

[0021] In einigen Ausführungsformen wird der Füllstoff so gewählt, dass er bei den erwünschten Verarbeitungstemperaturen selbst nicht abgebaut wird oder Abgase bildet. Desgleichen wird in einigen Ausführungsformen der Füllstoff so gewählt, dass er zum Abbau des Polymers nicht beiträgt.

[0022] Nützliche Polyamide der vorliegenden Offenbarung werden von Folgenden abgeleitet: i. mindestens einem aromatischen Diamin, wobei mindestens 85, 90, 95, 96, 97, 98, 99, 99,5 oder 100 Molprozent ein Monomer vom Starrstabtyp (rigid rod type) sind; und ii. mindestens einem aromatischen Dianhydrid, wobei mindestens 85, 90, 95, 96, 97, 98, 99, 99,5 oder 100 Molprozent ein Monomer vom Starrstabtyp sind. Geeignete aromatische Diaminmonomere vom Starrstabtyp umfassen: 1,4-Diaminobenzol (PPD), 4,4'-Diaminobiphenyl, 2,2'-Bis(trifluormethyl)benzidin (TFMB), 1,4-Naphthalindiamin und/oder 1,5-Naphthalindiamin. Geeignete aromatische Dianhydridmonomere vom Starrstabtyp umfassen Pyromellitdianhydrid (PMDA) und/oder 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA).

[0023] In einigen Ausführungsformen können andere Monomere für bis zu 15 Molprozent des aromatischen Dianhydrids und/oder bis zu 15 Molprozent des aromatischen Diamins in Betracht gezogen werden, je nach den erwünschten Eigenschaften für eine spezifische Anwendung der vorliegenden Erfindung, beispielsweise: 3,4'-Diaminodiphenylether (3,4'-ODA), 4,4'-Diaminodiphenylether (4,4'-ODA), 1,3-Diaminobenzol (MPD), 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, 9,9'-Bis(4-aminophenyl)fluoren, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (BTDA), 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (ODPA), 3,3',4,4'-Diphenylsulfontetracarbonsäuredianhydrid (DSDA), 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluorpropandianhydrid (6FDA) und Mischungen davon. Polyimide der vorliegenden Offenbarung können durch Verfahren hergestellt werden, die im Stand der Technik allgemein bekannt sind und ihre Herstellung braucht hier nicht in Einzelheiten besprochen werden.

[0024] In einigen Ausführungsformen wird die Folie durch Einarbeiten des Füllstoffs in ein Folienvorläufermaterial, wie beispielsweise ein Lösungsmittel, Monomer, Präpolymer und/oder eine Polyaminsäurezusammensetzung, hergestellt. Schließlich wird eine gefüllte Polyaminsäurezusammensetzung im Allgemeinen zu einer Folie gegossen, die dem Trocknen und Aushärten (chemischem und/oder thermischem Aushärten) unterworfen

wird, um eine gefüllte, freistehende oder nicht freistehende Polyimidfolie zu bilden. Irgendein herkömmliches oder nichtherkömmliches Verfahren zum Herstellen gefüllter Polyimidfolien kann der vorliegenden Offenbarung gemäß verwendet werden. Die Herstellung von gefüllten Polyimidfolien ist allgemein bekannt und braucht hier nicht weiter beschrieben werden. In einer Ausführungsform weist das Polyimid der vorliegenden Offenbarung eine Glasübergangstemperatur (Tg) von mehr als 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370 380, 390 oder 400°C auf. Eine hohe Tg trägt im Allgemeinen dazu bei, mechanische Eigenschaften, wie Speichermodul, bei hohen Temperaturen beizubehalten.

[0025] In einigen Ausführungsformen können die Kristallinität und die Vernetzungsmenge der Polyimidträgerfolie zur Speichermodulretention beitragen. In einer Ausführungsform beträgt das Polyimidträgerfolienspeichermodul (wie durch dynamisch-mechanische Analyse, DMA, gemessen) bei 480°C mindestens: 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1800, 2000, 2200, 2400, 2600, 2800, 3000, 3500, 4000, 4500 oder 5000 MPa.

[0026] In einigen Ausführungsformen weist die Polyimidträgerfolie der vorliegenden Offenbarung bei 500°C im Laufe von etwa 30 Minuten einen isothermischen Gewichtsverlust von weniger als 1, 0,75, 0,5 oder 0,3 Prozent auf. Polyimide der vorliegenden Offenbarung weisen eine hohe Spannungsfestigkeit auf, die im Allgemeinen höher ist als diejenige gewöhnlicher anorganischer Isolatoren. In einigen Ausführungsformen weisen Polyimide der vorliegenden Offenbarung eine Durchschlagsspannung von gleich oder mehr als 10 V/Mikrometer auf. In einigen Ausführungsformen besitzt die Folie mindestens 1, 2, 3, 4, 5 oder alle 6 der folgenden Eigenschaften: i. eine Tg von mehr als 300°C, ii. eine Spannungsfestigkeit von mehr als 500 Volt pro 25,4 Mikron, iii. einen isothermischen Gewichtsverlust von weniger als 1% bei 500°C im Laufe von 30 Minuten, iv. einen WAK in der Ebene von weniger als 25 ppm/°C, v. einen absoluten Wert belastungsfreier Neigung von weniger als 10-mal (10)⁻⁶ pro Minute und vi. eine e_{max} von weniger als 1% bei 7,4–8 MPa. In einigen Ausführungsformen ist die Folie der vorliegenden Offenbarung mit einem thermisch stabilen, anorganischen: Textilgewebe, Papier, Plattenmaterial, Netzwerk oder einer Kombination davon verstärkt.

[0027] In einigen Ausführungsformen können elektrisch isolierende Füllstoffe hinzugegeben werden, um die elektrischen Eigenschaften der Folie zu modifizieren. In einigen Ausführungsformen ist es wichtig, dass die Polyimidträgerfolie von Nadellochern oder anderen Defekten (Fremdteilchen, Gelen, Füllstoffagglomeraten oder anderen Verschmutzungen) frei ist, die die elektrische Integrität und Spannungsfestigkeit der Polyimidträgerfolie negativ beeinflussen könnten, und dieses Problem lässt sich im Allgemeinen durch Filtrieren lösen. Ein derartiges Filtrieren kann in irgendeiner Stufe der Folienherstellung, wie beispielsweise Filtrieren von solvatisiertem Füllstoff vor oder nach Zusetzen desselben zu einem oder mehreren Monomeren und/oder Filtrieren der Polyaminsäure, insbesondere, wenn die Polyaminsäure eine niedrige Viskosität aufweist, oder auf andere Weise Filtrieren während irgendeines Schritts im Herstellungsvorgang erfolgen, der das Filtrieren erlaubt. In einer Ausführungsform wird ein derartiges Filtrieren bei der geeigneten Mindestporengröße oder einem Niveau gerade oberhalb der größten Dimension des ausgewählten Füllstoffs durchgeführt.

[0028] Eine einzige Schicht der Folie kann verdickt werden, um zu versuchen, die Auswirkung von Defekten, die durch unerwünschtes (oder unerwünscht großes) diskontinuierliches Phasenmaterial innerhalb der Folie hervorgerufen werden, zu reduzieren. Alternativ können mehrfache Schichten von Polyimid zum Reduzieren der schädlichen Wirkung irgendeines spezifischen Defekts (unerwünschtem diskontinuierlichem Phasenmaterial einer Größe, die die erwünschten Eigenschaften beeinträchtigen kann) in irgendeiner spezifischen Schicht verwendet werden und allgemein gesprochen werden derartige Mehrlagen bezüglich der Leistungsfähigkeit weniger Defekte aufweisen im Vergleich mit einer einzigen Polyimidschicht derselben Dicke. Die Verwendung von mehrfachen Schichten von Polyimidfolien kann das Auftreten von Defekten reduzieren oder eliminieren, die sich über die gesamte Dicke der Folie hindurch erstrecken, weil die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Defekten, die sich in jeder der einzelnen Schichten überlappen, im Allgemeinen sehr gering ist. Daher ist es viel weniger wahrscheinlich, dass ein Defekt in irgendeiner der Schicht ein elektrisches oder irgendeinen anderen Typ von Versagen durch die gesamte Dicke der Folie hindurch verursacht. In einigen Ausführungsformen umfasst die Polyimidträgerfolie zwei oder mehrere Polyimidschichten. In einigen Ausführungsformen sind die Polyimidschichten dieselben. In einigen Ausführungsformen sind die Polyimidschichten verschieden. In einigen Ausführungsformen können die Polyimidschichten unabhängig einen thermisch stabilen Füllstoff, Verstärkungstextilmaterial, anorganisches Papier, Plattenmaterial, Gittermaterial oder Kombinationen davon umfassen. Wahlweise umfassen 0–55 Gewichtsprozent der Folie auch andere Bestandteile zum Modifizieren von Eigenschaften, wie für irgendeine spezifische Anwendung erwünscht oder erforderlich.

BEISPIELE

[0029] Die Erfindung wird des Weiteren durch die folgenden Beispiele beschrieben, die den in den Ansprüchen beschriebenen Umfang der Erfindung nicht einschränken sollen. In diesen Beispielen bezieht sich „Präpolymer“ auf ein niedermolekulares Polymer, das mit einem leichten stöchiometrischen Überschuss an Diaminomonomer (etwa 2%) hergestellt worden ist, um eine Brookfield-Lösungsviskosität im Bereich von etwa 50–100 Poise bei 25°C zu ergeben. Das Erhöhen des Molekulargewichts (und der Lösungsviskosität) wurde durch Hinzugeben kleiner steigender Mengen von zusätzlichem Dianhydrid, um sich dem stöchiometrischen Äquivalent von Dianhydrid zu Diamin anzunähern, erreicht.

BEISPIEL 1

[0030] BPDA/PPD-Präpolymer (69,3 g einer Lösung von 17,5 Gew.-% in wasserfreiem DMAC) wurde mit 5,62 g nadelförmigem TiO₂ (FTL-110, Ishihara Corporation, USA) kombiniert und die so gebildete Aufschämmung wurde 24 Stunden lang gerührt. In einem anderen Behälter wurde eine Lösung von 6 Gew.-% Pyromellitsäureanhydrid (PMDA) durch Kombinieren von 0,9 g PMDA (Aldrich 412287, Allentown, PA) und 15 ml DMAC hergestellt.

[0031] Die PMDA-Lösung wurde langsam der Präpolymeraufschämmung hinzugegeben, um eine Endviskosität von 653 Poise zu erreichen. Die Rezeptur wurde über Nacht bei 0°C gelagert, um sie abgasen zu lassen.

[0032] Die Rezeptur wurde unter Anwendung einer Rakel von 25 mil auf eine Oberfläche einer Glasplatte gegossen, um eine Folie von 3" × 4" zu bilden. Das Glas wurde mit einem Trennmittel vorbehandelt, um das Entfernen der Folie von der Glasoberfläche zu erleichtern. Man ließ die Folie auf einer Heizplatte 20 Minuten lang bei 80°C trocknen. Die Folie wurde daraufhin von der Oberfläche abgehoben und auf einen Steckrahmen von 3" × 4" montiert.

[0033] Nach weiterem Trocknen bei Raumtemperatur unter Vakuum für 12 Stunden wurde die montierte Folie in einen Ofen eingegeben (Thermolyne, F6000 Kastenofen). Der Ofen wurde mit Stickstoff gereinigt und dem folgenden Temperaturprotokoll gemäß erhitzt:

- 125°C (30 min)
- 125°C bis 350°C (mit 4°C/min erhitzten)
- 350°C (30 min)
- 350°C bis 450°C (mit 5°C/min erhitzten)
- 450°C (20 min)
- 450°C bis 40°C (mit 8°C/min Kühlen)

VERLEICHSBEISPIEL A

[0034] Eine identische Vorgehensweise wie in Beispiel 1 beschrieben wurde angewendet, mit der Ausnahme, dass kein TiO₂-Füllstoff der Präpolymerlösung hinzugegeben wurde. Die Endviskosität vor dem Gießen betrug 993 Poise.

BEISPIEL 2 (nicht gemäß der Erfindung)

[0035] Dieselbe Vorgehensweise, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde angewendet, mit der Ausnahme, dass 69,4 g BPDA/PPD-Präpolymer (17,5 Gew.-% in DMAC) mit 5,85 g TiO₂ (FTL-200, Ishihara USA) kombiniert wurden. Die Endviskosität der Rezeptur vor dem Gießen betrug 524 Poise.

BEISPIEL 3 (nicht gemäß der Erfindung)

[0036] Dieselbe Vorgehensweise, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde angewendet, mit der Ausnahme, dass 69,4 g BPDA/PPD-Präpolymer mit 5,85 g nadelförmigem TiO₂ (FTL-300, Ishihara USA) kombiniert wurden. Die Endviskosität vor dem Gießen betrug 394 Poise.

BEISPIEL 4A (nicht gemäß der Erfindung)

[0037] Dieselbe Vorgehensweise, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde angewendet, mit der Ausnahme, dass 69,3 g BPDA/PPD-Präpolymer (17,5 Gew.-% in DMAC) mit 5,62 g nadelförmigem TiO₂ (FTL-100, Ishihara USA) kombiniert wurden.

[0038] Das Material wurde durch Filtermedium von 80 Mikron (Millipore, Polypropylen-Sieb, 80 Mikron, PP 8004700) vor der Zugabe der PMDA-Lösung in DMAC filtriert.

[0039] Die Endviskosität vor dem Gießen betrug 599 Poise.

BEISPIEL 4

[0040] Dieselbe Vorgehensweise, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde angewendet, mit der Ausnahme, dass 139 g BPDA/PPD-Präpolymer (17,5 Gew.-% in DMAC) mit 11,3 g nadelförmigem TiO_2 (FTL-110) kombiniert wurden. Die Mischung von BPDA/PPD-Präpolymer mit nadelförmigem TiO_2 (FTL-110) wurde in einen kleinen Behälter gegeben. Ein Silverson-Mischapparat von hoher Schergeschwindigkeit, Modell L4RT (Silverson Machines, LTD, Chesham Bucks, England), der mit einem Hochschergeschwindigkeitssieb mit viereckigen Lachern ausgestattet war, wurde zum Mischen der Rezeptur (mit einer Schaufelgeschwindigkeit von etwa 4000 UpM) 20 Minuten lang verwendet. Ein Eisbad wurde eingesetzt, um die Rezeptur während des Mischvorgangs kalt zu halten.

[0041] Die Endviskosität des Materials vor dem Gießen betrug 310 Poise.

BEISPIEL 5

[0042] Dieselbe Vorgehensweise, wie in Beispiel 4 beschrieben, wurde angewendet, mit der Ausnahme, dass 133,03 g BPDA/PPD-Präpolymer (17,5 Gew.-% in DMAC) mit 6,96 g nadelförmigem TiO_2 (FTL-110) kombiniert wurden.

[0043] Das Material wurde in einen kleinen Behälter gegeben und mit einem Mischapparat von hoher Schergeschwindigkeit (mit einer Schaufelgeschwindigkeit von etwa 4000 UpM) etwa 10 min lang gemischt. Das Material wurde dann durch ein Filtermedium von 45 Mikron (Millipore, Polypropylensieb von 45 Mikron, PP 4504700) filtriert.

[0044] Die Endviskosität betrug ungefähr 1000 Poise vor dem Gießen.

BEISPIEL 6

[0045] Dieselbe Vorgehensweise, wie in Beispiel 5 beschrieben, wurde angewendet, mit der Ausnahme, dass 159,28 g BPDA/PPD-Präpolymer mit 10,72 g nadelförmigem TiO_2 (FTL-110) kombiniert wurden. Das Material wurde mit einem Mischapparat von hoher Schergeschwindigkeit 5–10 Minuten lang gemischt.

[0046] Die Endviskosität der Rezeptur vor dem Gießen betrug ungefähr 1000 Poise.

BEISPIEL 7

[0047] Dieselbe Vorgehensweise, wie in Beispiel 5 beschrieben, wurde angewendet, mit der Ausnahme, dass 157,3 g BPDA/PPD-Präpolymer mit 12,72 Gramm nadelförmigem TiO_2 (FTL-110) kombiniert wurden. Das Material wurde mit dem Mischapparat von hoher Schergeschwindigkeit ungefähr 10 min lang gemischt.

[0048] Die Endviskosität vor dem Gießen betrug ungefähr 1000 Poise.

BEISPIEL 8

[0049] Eine Vorgehensweise ähnlich derjenigen, die in Beispiel 5 beschrieben ist, wurde angewendet, mit der Ausnahme, dass 140,5 g DMAC mit 24,92 g TiO_2 (FTL-110) kombiniert wurden. Diese Aufschämmung wurde mit einem Mischapparat von hoher Schergeschwindigkeit ungefähr 10 Minuten lang gemischt.

[0050] Diese Aufschämmung (57,8 g) wurde mit 107,8 g BPDA/PPD-Präpolymer (17,5 Gew.-% in DMAC) in einem Dreihalsrundkolben von 250 ml kombiniert. Die Mischung wurde langsam über Nacht mit einem Blattührer unter einer langsamen Stickstoffspülung gerührt. Das Material wurde ein zweites Mal (ungefähr 10 min, 4000 UpM) mit dem Mischapparat von hoher Schergeschwindigkeit gemischt und dann durch ein Filtermedium von 45 Mikron (Millipore, Polypropylen von 45 Mikron, PP4504700) filtriert.

[0051] Die Endviskosität betrug 400 Poise.

BEISPIEL 9

[0052] Dieselbe Vorgehensweise, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde angewendet, mit der Ausnahme, dass 140,49 g DMAC mit 24,89 g Talk (Flex Talc 610, Kish Company, Mentor, OH) kombiniert wurden. Das Material wurde mit Hilfe des Mischverfahrens unter hoher Schergeschwindigkeit, das in Beispiel 8 beschrieben ist, gemischt.

[0053] Diese Aufschlämmung (69,34 g) wurde mit 129,25 g BPDA/PPD-Präpolymer (17,5 ggl in DMAC) kombiniert, mit Hilfe eines Mischapparats von hoher Schergeschwindigkeit ein zweites Mal gemischt und dann durch ein Filtermedium von 25 Mikron (Millipore, Polypropylen, PP2504700) filtriert und bei 1600 Poise gegossen.

BEISPIEL 10

[0054] Diese Rezeptur wurde in einem ähnlichen Volumenprozentsatz (mit TiO_2 , FTL-110) hergestellt, um sie mit Beispiel 9 zu vergleichen. Dieselbe Vorgehensweise, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde angewendet. 67,01 g BPDA/PPD-Präpolymer (17,5 Gew.-%) wurden mit 79,05 Gramm nadelförmigem TiO_2 -FTL-110-Pulver kombiniert.

[0055] Die Rezeptur wurde vor dem Gießen bis auf eine Viskosität von 255 Poise fertiggestellt.

[0056] Ein dynamisch-mechanisches Analysen-(DMA)-Instrument wurde zum Charakterisieren des mechanischen Verhaltens von Vergleichsbeispiel A und Beispiel 10 verwendet. Der DMA-Einsatz beruhte auf der viskoelastischen Reaktion von Polymeren, die einer geringen oszillatorischen Beanspruchung (z. B. von 10 μm) unterworfen wurden, in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit (TA Instruments, New Castle, DE, USA, DMA 2980). Die Folien wurden unter Zugspannung und im Multifrequenz-Beanspruchungsmodus behandelt, wobei eine rechteckige Probe begrenzter Größe zwischen stationäre und bewegliche Backen eingespannt wurde. Es wurden Proben von 6–6,4 mm Breite, 0,03–0,05 mm Dicke und 10 mm Länge in Maschinenrichtung mit einer Drehkraft von 3 in-lb befestigt. Die statische Belastungskraft in Längsrichtung betrug 0,05 N bei einer Selbstspannung von 125%. Die Folie wurde bei einer Frequenz von 1 Hz von 0°C auf 500°C mit einer Rate von 3°C/min erhitzt. Die Speichermodule bei Raumtemperatur, 500 und 480°C sind in Tabelle 1 aufgezeichnet.

[0057] Der Wärmedehnkoeffizient von Vergleichsbeispiel A und Beispiel 10 wurden durch thermomechanische Analyse (TMA) gemessen. Ein TA-Instrument, Modell 2940, wurde im Zugspannungsmodus eingerichtet und mit einer N_2 -Spülungspurge einer Geschwindigkeit von 30–50 ml/min und einer mechanischen Kühlvorrichtung ausgestattet. Die Folie wurde auf eine Breite von 2,0 mm in Maschinen-(Gieß-)Richtung zerschnitten und längenmäßig zwischen die Folienklemmen eingeklemmt, wobei eine Länge von 5–9,0 mm freigelassen wurde. Eine Vorbelastungszugspannung wurde auf 5 Pond eingestellt. Die Folie wurde dann dem Erhitzen von 0°C auf 400°C mit einer Geschwindigkeit von 0°C/min, bei einer Haltezeit von 3 Minuten erhitzt, zurück auf 0°C gekühlt und mit derselben Geschwindigkeit erneut auf 400°C erhitzt. Die Berechnungswerte für den Wärmedehnkoeffizienten in Einheiten von $\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{C}$ (oder $\text{ppm}/\text{°C}$) von 60°C auf 400°C wurden für die Gießrichtung (Maschinenrichtung) für den zweiten Erhitzungszyklus über 60°C bis 400°C und auch über 60°C bis 350°C berichtet.

[0058] Ein thermogravimetrisches Analyseinstrument (TA, Q5000) wurde zum Messen des Gewichtsverlusts der Proben verwendet. Die Messbestimmungen wurden in strömendem Stickstoff durchgeführt. Das Temperaturprogramm involvierte das Erhitzen mit einer Geschwindigkeit von 20°C/min auf 500°C. Der Gewichtsverlust nach 30 Minuten langem Halten bei 500°C wird durch Standardisieren auf das Gewicht bei 200°C berechnet, wobei irgendwelches adsorbierte Wasser entfernt wurde, um die Zersetzung von Polymer bei Temperaturen über 200°C zu bestimmen.

Tabelle 1

Beispiel #	Speichermodul (DMA) bei 500°C (480°C), MPa	WAK, $\text{ppm}/\text{°C}$	TGA, % Gewichtsverlust bei 500°C, 30 min, auf das Gewicht bei 200 °C standardisiert C

10	4000 (4162)	17,9, (17.6)	0,20
Vergleichsbeispiel A	Weniger als 200 (weniger als 200)	11,8, (10.8)	0,16

Vergleichsbeispiel B

[0059] Dieselbe Vorgehensweise, wie in Beispiel 8 beschrieben, wurde mit den folgenden Ausnahmen angewendet. 145,06 g BPDA/PPD-Präpolymer wurden verwendet (17,5 Gew.-% in DMAC).

[0060] 127,45 Gramm Wallastonit-Pulver (Vansil HR325, R. T. Vanderbilt Company, Norwalk CT), dessen kleinste Dimension mehr als 800 Nanometer (wie unter Anwendung einer äquivalenten zylindrischen Breite, durch ein Seitenverhältnis von 12:1 und eine durchschnittliche äquivalente Sphärengrößenverteilung von 2.3 Mikron definiert) betrug, wurden mit 127,45 Gramm DMAC kombiniert und der Vorgehensweise von Beispiel 8 gemäß unter hoher Schergeschwindigkeit gemischt.

[0061] 145,06 g BPDA/PPD-Präpolymer (17,5 Gew.-% in DMAC) wurden mit 38,9 Gramm der unter hoher Schergeschwindigkeit gemischten Aufschlämmung von Wollastonit in DMAC kombiniert. Die Rezeptur wurde ein zweites Mal unter hoher Schergeschwindigkeit der Vorgehensweise von Beispiel 8 gemäß gemischt.

[0062] Die Rezeptur wurde bis zu einer Viskosität von 3100 Poise fertiggestellt und dann vor dem Gießen mit DMAC auf eine Viskosität von 600 Poise verdünnt.

MESSBESTIMMUNG DES KRIECHENS BEI HOHER TEMPERATUR

[0063] Ein DMA (TA Instruments, Modell Q800) wurde für eine Studie des Kriechens/Rückverformens bei Folienproben unter Zugspannung und im kundenspezifischen kontrollierten Kraftmodus verwendet. Eine gepresste Folie von 6–6,4 mm Breite, 0,03–0,05 mm Dicke und 10 mm Länge wurde zwischen stationäre Backen und bewegliche Backen bei einer Drehkraft von 3 in-lb eingeklemmt. Die statische Belastungskraft in Längsrichtung betrug 0,005 N. Die Folie wurde mit einer Geschwindigkeit von 20°C/min auf 460°C erhitzt und 150 min lang bei 460°C gehalten. Das Kriechprogramm wurde für 20 min auf 2 MPa eingestellt, gefolgt von einer Rückverformung von 30 min ohne zusätzliche Kraftanwendung außer der anfänglichen statischen Belastungskraft von (0,005 N). Das Kriech/Rückverformungsprogramm wurde für 4 MPa und 8 MPa und dieselben Zeitspannen wie für 2 MPa wiederholt.

[0064] In Tabelle 2 unten sind die Beanspruchung und die Rückverformung auf den Zyklus hin bei 8 MPa in Tabellenform aufgezeichnet (wobei noch genauer die maximale Belastung etwa 7,4 bis 8,0 MPa beträgt). Die Dehnung wird durch Teilen der Dehnung durch die Ausgangsfolienlänge zu einer einheitslosen äquivalenten Beanspruchung umgewandelt. Die Beanspruchung bei 8 MPa (wobei noch genauer die maximale Belastung etwa 7,4 bis 8,0 MPa beträgt) und 460°C ist in der Tabelle als „emax“ angegeben. Der Ausdruck „e max“ ist die dimensionslose Beanspruchung, die bezüglich jeglicher Änderungen in der Folie auf Grund von Abbau und Lösungsmittelverlust (wie aus der belastungsfreien Neigung extrapoliert) am Ende des 8 MPa-Zyklus (wobei noch genauer die maximale Belastung etwa 7,4 bis 8,0 MPa beträgt) korrigiert ist. Der Ausdruck „e rec“ ist die Beanspruchungserholung direkt auf den 8 MPa-Zyklus hin (wobei noch genauer die Maximale Beanspruchung etwa 7,4 bis 8,0 MPa beträgt), jedoch bei keiner zusätzlich aufgebrachten Kraft (außer der anfänglichen statischen Belastungskraft von 0,005 N), bei der es sich um einen Meßwert des Rückverformens des Materials handelt, der bezüglich irgendwelcher Änderungen in der Folie auf Grund von Abbau oder Lösungsmittelverlust, wie durch die belastungsfreie Neigung gemessen) korrigiert wird. Der Parameter, der „belastungsfreie Neigung“ genannt wird, wird ebenfalls tabularisch in Einheiten von dimensionsloser Beanspruchung/min angegeben und bedeutet die Änderung der Beanspruchung, wenn die anfängliche statische Belastungskraft von 0,005 N auf die Probe nach anfänglichem Aufbringen der Belastung von 8 MPa aufgebracht wird (wobei noch genauer die maximale Belastung etwa 7,4 bis 8,0 MPa beträgt). Diese Neigung wird auf der Basis der dimensionalen Änderung in der Folie („belastungsfreie Beanspruchung“) im Laufe von 30 min auf das Aufbringen des 8 MPa-Belastungszyklus hin (wobei noch genauer die maximale Belastung etwa 7,4 bis 8,0 MPa beträgt) berechnet. Typischerweise ist die belastungsfreien Neigung negativ. Jedoch wird der Wert der belastungsfreien Neigung als absoluter Wert bereitgestellt und ist daher immer eine positive Zahl.

[0065] Die dritte Spalte, e plast, beschreibt das plastische Fließen und ist ein direkter Meßwert des Hochtemperaturkriechens und stellt die Differenz zwischen e max und e rec dar.

[0066] Im Allgemeinen ist ein Material, das die geringstmögliche Beanspruchung (e max), die geringstmögliche Menge plastisches Belastungsfließen (e plast) und einen geringen Wert für die belastungsfreie Neigung aufweist, wünschenswert.

Tabelle 2

Beispiel	Zusatzmittel	Aufgebrachte Belastung (MPa) *	e max (Beanspruchung bei aufgebrachter Belastung)	e rec	Plastische Verformung (eplast) = e max – e rec))	Absoluter Wert der belastungsfreien Neigung (/ min)	Gew. Fraktion von anorganischem Füllstoff in Polyimid	Vol-Fraktion an-organischer Füllstoff in Polyimid*
Beispiel 1	TiO ₂ (FTL-110)	7,44	4,26 E-03	3,87E-03	3,89E-04	2,82E-06	0,338	0,147
Vergleichsbeispiel A	Keine	7,52	1,50E-02	1,40E-02	9,52E-04	9,98E-06		
Beispiel 2*	TiO ₂ (FTL-200)	4,64	3,45E-03	3,09E-03	3,67E-04	2,88E-06	0,346	0,152
Beispiel 3	TiO ₂ (FTL-300)	7,48	2,49E-03	2,23E-03	2,65E-04	1,82E-06 (82% geringer als Vergleichsbeispiel)	0,346	0,152
Beispiel 4 A	TiO ₂ (FTL-100)	7,48	3,56E-03	3,18E-03	3,77E-04	3,40E-06	0,338	0,147
Beispiel 4	TiO ₂ (FTL-110)	7,45	2,42E-03	2,20E-03	2,16E-04	1,73E-06	0,338	0,147
Beispiel 5	TiO ₂ (FTL-110)	7,48	7,83E-03	7,05E-03	7,84E-04	5,61E-06	0,247	0,100
Beispiel 6	TiO ₂ (FTL-110)	7,46	4,35E-03	3,97E-03	3,82E-04	2,75E-06	0,297	0,125
Beispiel 7	TiO ₂ (FTL-110)	7,46	3,32E-03	3,02E-03	3,00E-04	1,98E-06	0,337	0,147
Beispiel 8	TiO ₂ (FTL-110)	8,03	3,83E-03	3,53E-03	2,97E-04	3,32E-06	0,337	0,146
Beispiel 9	Talc	8,02	5,65E-03	4,92E-03	7,23E-04	7,13E-06	0,337	0,208
Beispiel 10	TiO ₂ (FTL-110)	7,41	1,97E-03	1,42E-04	2,66E-04	1,37E-06	0,426	0,200

Ver-gleichs-beispiel B	Wollasto-nitpulver	8,02	1,07E-02	9,52E-03	1,22E-03	1,15E-05	0,255	0,146
------------------------	--------------------	------	----------	----------	----------	----------	-------	-------

* Die maximal aufgebrachte Belastung lag im Bereich von 7,4 bis 8,0 MPa, mit Ausnahme des Beispiels 2, das bei 4,64 MPa durchgeführt wurde

[0067] Tabelle 2 bietet Füllstoffbeladungen sowohl in Gewichtsfraktionen als auch Volumenfraktionen. Füllstoffbeladungen ähnlicher Volumenfraktion sind im Allgemeinen ein genauerer Vergleich von Füllstoffen, da die Füllstoffleistungsfähigkeit primär von dem vom Füllstoff eingenommenen Raum, zumindest mit Bezug auf die vorliegende Offenbarung, abhängt. Die Volumenfraktion des Füllstoffs in den Folien wurde aus entsprechenden Gewichtsfraktionen unter der Annahme einer vollständig dichten Folie und unter Anwendung dieser Dichten für die verschiedenen Komponenten berechnet:

1,42 g/cm³ für die Dichte von Polyimid; 4,2 g/cm³ für die Dichte von nadelförmigem TiO₂; 2,75 g/cm³ für die Dichte von Talk; und 2,84 g/cm³ für Wollastonit.

BEISPIEL 11

[0068] 168,09 Gramm einer Polyaminsäure(PAA)-Präpolymerlösung, aus BPDA und PPD in DMAc (Dimethylacetamid) mit einem geringen Überschuss von PPD (15 Gew.-% PAA in DMAc) hergestellt, wurden mit 10,05 Gramm Flextalc 610-Talk 2 Minuten lang in einem Thinky ARE-250-Zentrifugalmischer gemischt, um eine weiße Dispersion des Füllstoffs in der PAA-Lösung zu ergeben.

[0069] Die Dispersion wurde dann durch eine Polypropylenfiltermembran von 45 Mikron druckfiltriert. Daraufhin wurden kleine Mengen PMDA (6 Gew.-% in DMAc) der Dispersion unter darauffolgendem Mischen hinzugegeben, um das Molekulargewicht und dadurch die Lösungsviskosität auf etwa 3460 Poise zu erhöhen. Die filtrierte Lösung wurde unter Vakuum entgast, um Luftblasen zu entfernen, und diese Lösung wurde dann schichtförmig auf ein Stück Duofoil®-Aluminiumtrennblatt (Dicke ~9 mil) aufgebracht, auf eine Heizplatte gelegt und bei etwa 80–100°C 30 min bis 1 Stunde lang zu einer nichtklebrigen Folie getrocknet.

[0070] Die Folie wurde daraufhin sorgfältig von dem Substrat entfernt und auf einen Steckrahmen aufgebracht und dann in einen mit Stickstoff ausgespülten Ofen eingegeben, die Temperatur wurde von 40°C auf 320°C im Laufe von etwa 70 Minuten erhöht, 30 Minuten lang bei 320°C gehalten, dann auf 450°C im Laufe von 16 Minuten erhöht und 4 Minuten lang bei 450°C gehalten, gefolgt vom Abkühlen. Die Folie auf dem Steckrahmen wurde aus dem Ofen entfernt und von dem Steckrahmen getrennt, um eine gefüllte Polyimidfolie (etwa 30 Gew.-% Füllstoff) zu ergeben.

[0071] Die ungefähr 1,9 mil (ungefähr 48 Mikron) dicke Folie wies folgende Eigenschaften auf.

[0072] Speichermodul (E') durch dynamisch-mechanische Analyse (TA Instruments, DMA-2980, 5°C/min) bestimmt, von 12,8 GPa bei 50°C und 1,3 GPa bei 480°C und eine Tg (maximaler tan delta-Peak) von 341°C.

[0073] Wärmedehnungskoeffizient (TA Instruments, TMA-2940, 10°C/min, bis zu 380°C, dann gekühlt und erneut bei 380°C gescannt) von 13 ppm/°C und 16 ppm/°C, jeweils in der Gieß- und der Querrichtung, bei der Beurteilung bei Temperaturen zwischen 50–350°C beim zweiten Scannen.

[0074] Isothermischer Gewichtsverlust (TA Instruments, TGA 2050, 20°C/min bis zu 500°C, dann 30 min lang bei 500°C gehalten) von 0,42% vom Anfang bis zum Ende des isothermischen Haltens bei 500°C.

VERGLEICHSBEISPIEL C

[0075] 200 Gramm einer Polyaminsäure-(PAA)-Präpolymerlösung, aus BPDA und PPD in DMAc mit einem leichten Überschuss von PPD (15 Gew.-% PAA in DMAc) hergestellt, wurden ausgewogen. Daraufhin wurden geringe Mengen PMDA (6 Gew.-% in DMAc) schrittweise in einem Thinky ARE-250-Zentrifugalmischer hinzugegeben, um das Molekulargewicht und dadurch die Lösungsviskosität auf etwa 1650 Poise zu erhöhen. Die Lösung wurde unter Vakuum entgast, um Luftblasen zu entfernen und dann wurde diese Lösung schichtförmig auf ein Stück Duofoil®-Aluminiumtrennblatt (Dicke ~9 mil) aufgebracht, auf eine Heizplatte gelegt und bei etwa 80–100°C 30 min bis 1 Stunde lang zu einer nichtklebrigen Folie getrocknet. Die Folie wurde daraufhin sorgfältig von dem Substrat entfernt und auf einen Steckrahmen aufgebracht und dann in einen mit Stickstoff

ausgespülten Ofen eingegeben, die Temperatur wurde von 40°C auf 320°C im Laufe von etwa 70 Minuten erhöht, 30 Minuten lang bei 320°C gehalten, dann auf 450°C im Laufe von 16 Minuten erhöht und 4 Minuten lang bei 450°C gehalten, gefolgt vom Abkühlen. Die Folie auf dem Steckrahmen wurde aus dem Ofen entfernt und von dem Steckrahmen getrennt, um eine gefüllte Polyimidfolie (etwa 0 Gew.-% Füllstoff) zu ergeben.

[0076] Die ungefähr 2,4 mil (ungefähr 60 Mikron) dicke Folie wies folgende Eigenschaften auf.

[0077] Speichermodul (E') durch dynamisch-mechanische Analyse (TA Instruments, DMA-2980, 5°C/min) bestimmt, von 8,9 GPa bei 50°C und 0,3 GPa bei 480°C und eine Tg (maximaler tan delta-Peak) von 348°C.

[0078] Wärmedehnungskoeffizient (TA Instruments, TMA-2940, 10°C/min, bis zu 380°C, dann gekühlt und erneut bei 380°C gescannt) von 18 ppm/°C und 16 ppm/°C, jeweils in der Gieß- und der Querrichtung, bei der Beurteilung bei Temperaturen zwischen 50–350°C beim zweiten Scannen.

[0079] Isothermischer Gewichtsverlust (TA Instruments, TGA 2050, 20°C/min bis zu 500°C, dann 30 min lang bei 500°C gehalten) von 0,44% vom Anfang bis zum Ende des isothermischen Haltens bei 500°C.

BEISPIEL 12

[0080] Auf ähnliche Weise wie in Beispiel 11 wurde ein Polyaminsäurepolymer mit Flextalc 610 von etwa 30 Gew.-% auf eine 5 mil dicke Polyesterfolie gegossen. Die gegossene Folie auf dem Polyester wurde in ein Bad, das ungefähr gleiche Mengen Essigsäureanhydrid und 3-Picolin enthielt, bei Raumtemperatur eingegeben. Während die gegossene Folie in dem Bad imidisierte, begann sie sich von dem Polyester abzulösen. Zu diesem Zeitpunkt wurde die gegossene Folie von dem Bad und dem Polyester entfernt, auf einen Steckrahmen aufgegeben und dann in einen Ofen eingegeben und die Temperatur wie in Beispiel 11 beschrieben erhöht. Die so gebildete talkgefüllte Polyimidfolie wies einen WAK, durch TMA (wie in Beispiel 11 gemessen) von 9 ppm/°C bzw. 6 ppm/°C in Gieß- bzw. Querrichtung auf.

[0081] Man beachte, dass nicht alle oben in der allgemeinen Beschreibung oder den Beispielen beschriebenen Tätigkeiten erforderlich sind, dass ein Teil einer spezifischen Tätigkeit eventuell nicht erforderlich ist und dass weitere Tätigkeiten zusätzlich zu den beschriebenen durchgeführt werden können. Des Weiteren ist die Reihenfolge, in der jede der Tätigkeiten aufgelistet ist, nicht unbedingt die Reihenfolge, in der sie durchgeführt werden. Nach dem Lesen dieser Beschreibung werden erfahrene Handwerker in der Lage sein, zu bestimmen, welche Tätigkeiten für ihre spezifischen Bedürfnisse oder Wünsche angewandt werden können.

[0082] In der obigen Beschreibung ist die Erfindung unter Bezugnahme auf spezifische Ausführungsformen beschrieben worden. Jedoch wird sich ein gewöhnlich mit dem Stand der Technik vertrauter Fachmann im Klaren darüber sein, dass verschiedene Modifikationen und Änderungen durchgeführt werden können, ohne vom Umfang der Erfindung, wie unten in den Ansprüchen aufgeführt, abzuweichen. Dementsprechend müssen die Beschreibung und irgendwelche Figuren als veranschaulichend anstatt in einschränkendem Sinne aufgefasst werden und alle derartigen Modifikationen sollen innerhalb des Umfangs der Erfindung eingeschlossen sein.

[0083] Nutzen, andere Vorteile und Lösungen von Problemen sind oben mit Bezug auf spezifische Ausführungsformen beschrieben worden. Jedoch sollen Nutzen, Vorteile und Lösungen von Problemen und irgendwelche(s) Element(e), das/die verursachen kann/können, dass irgendein Nutzen, Vorteil oder eine Lösung erfolgt oder ausgeprägter wird, nicht als kritisches, erforderliches oder unbedingt notwendiges Merkmal oder Element irgend eines oder aller der Ansprüche aufgefasst werden.

[0084] Wenn eine Menge, Konzentration oder ein anderer Wert oder Parameter entweder als Wertbereich, bevorzugter Wertbereich oder Liste von oberen und unteren Werten angegeben wird, so sollte dies als spezifisch alle Wertbereiche, die von irgendeinem Paar oberer Bereichsgrenzen oder bevorzugter Werte und unterer Bereichsgrenzen oder bevorzugter Werte gebildet werden, offenbarend aufgefasst werden, gleichgültig, ob die Wertbereiche getrennt offenbart werden. Wenn ein Bereich von Zahlenwerten hier aufgeführt wird, so soll der Bereich die Endpunkte davon und alle ganzen Zahlen und Bruchzahlen innerhalb des Bereichs umfassen, es sei denn, es wird etwas Anderes angegeben. Es ist nicht beabsichtigt, dass der Umfang der Erfindung auf die angegeben Werte beschränkt ist, wenn ein Wertbereich definiert wird.

Patentansprüche

1. Folie umfassend:

- A) ein Polyimid in einer Menge von 40 bis 95 Gewichtsprozent, auf die Folie bezogen, wobei das Polyimid abgeleitet ist von:
- a) mindestens einem aromatischen Dianhydrid, wobei mindestens 85 Molprozent des aromatischen Dianhydrids ein Dianhydrid vom Starrstabtyp sind und
 - b) mindestens einem aromatischen Diamin, wobei mindestens 85 Molprozent des aromatischen Diamins ein Diamin vom Starrstabtyp sind und
- B) einen Füllstoff, der:
- a) weniger als 800 Nanometer in mindestens einer Dimension beträgt;
 - b) ein Seitenverhältnis von mehr als 3:1 aufweist;
 - c) in allen Dimensionen geringer als die Dicke der Folie ist; und
 - d) in einer Menge von 5 bis 60 Gewichtsprozent, auf das Gesamtgewicht der Folie bezogen, vorliegt, wobei der Füllstoff Plättchentalk oder ein nadelförmiges Titandioxid, bei dem mindestens ein Teil mit einem Aluminiumoxid beschichtet ist, umfasst.
2. Folie nach Anspruch 1, wobei die Folie eine Dicke von 8 bis 150 Mikron aufweist.
 3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Füllstoff in mindestens einer Dimension kleiner als 600 nm ist.
 4. Folie nach Anspruch 3, wobei der Füllstoff in mindestens einer Dimension kleiner als 400 nm ist.
 5. Folie nach Anspruch 4, wobei der Füllstoff in mindestens einer Dimension kleiner als 200 nm ist.
 6. Folie nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, wobei der Füllstoff Plättchentalk umfasst.
 7. Folie nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, wobei der Füllstoff ein nadelförmiges Titandioxid umfasst, bei dem mindestens ein Teil mit einem Aluminiumoxid beschichtet ist.
 8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei:
 - a) das Dianhydrid von Starrstabtyp aus einer Gruppe ausgewählt ist bestehend aus 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid (BPDA), Pyromellittidianhydrid (PMDA) und Mischungen davon; und
 - b) das Diamin vom Starrstabtyp unter 1,4-Diaminobenzol (PPD), 4,4'-Diaminobiphenyl, 2,2'-Bis(trifluormethyl)benzidin (TFMB), 1,5-Naphthalindiamin, 1,4-Naphthalindiamin und Mischungen davon ausgewählt ist.
 9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei mindestens 50 Molprozent des Diamins 1,5-Naphthalindiamin sind.
 10. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Folie ein Haftmittel, ein Dispergiermittel oder eine Kombination davon umfasst.
 11. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Folie mindestens eine der folgenden Eigenschaften aufweist: (i) eine Glasübergangstemperatur (Tg) von mehr als 300°C, (ii) eine Durchschlagsfestigkeit von mehr als 500 Volt pro 25,4 Mikron, (iii) einen isothermischen Gewichtsverlust von weniger als 1% bei 500°C im Laufe von 30 Minuten, (iv) einen Wärmeausdehungscoeefzienten (WAK) in der Ebene von weniger als 25 ppm/°C, (v) einen absoluten Wert der belastungsfreien Neigung von weniger als 10 mal (10)⁻⁶ pro Minute und (vi) eine Beanspruchung bei 8 MPa und 460°C (e_{max}) von weniger als 1% bei 7,4–8 MPa.
 12. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Folie mindestens zwei der folgenden Eigenschaften aufweist: (i) eine Glasübergangstemperatur (Tg) von mehr als 300°C, (ii) eine Durchschlagsfestigkeit von mehr als 500 Volt pro 25,4 Mikron, (iii) einen isothermischen Gewichtsverlust von weniger als 1% bei 500°C im Laufe von 30 Minuten, (iv) einen Wärmeausdehungscoeefzienten (WAK) in der Ebene von weniger als 25 ppm/°C, (v) einen absoluten Wert der belastungsfreien Neigung von weniger als 10 mal (10)⁻⁶ pro Minute und (vi) eine Beanspruchung bei 8 MPa und 460°C (e_{max}) von weniger als 1% bei 7,4–8 MPa.
 13. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Folie mindestens drei der folgenden Eigenschaften aufweist: (i) eine Glasübergangstemperatur (Tg) von mehr als 300°C, (ii) eine Durchschlagsfestigkeit von mehr als 500 Volt pro 25,4 Mikron, (iii) einen isothermischen Gewichtsverlust von weniger als 1% bei 500°C im Laufe von 30 Minuten, (iv) einen Wärmeausdehungscoeefzienten (WAK) in der Ebene von weniger als 25 ppm/°C, (v) einen absoluten Wert der belastungsfreien Neigung von weniger als 10 mal (10)⁻⁶ pro Minute und (vi) eine Beanspruchung bei 8 MPa und 460°C (e_{max}) von weniger als 1% bei 7,4–8 MPa.

14. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Folie mindestens vier der folgenden Eigenschaften aufweist: (i) eine Glasübergangstemperatur (Tg) von mehr als 300°C, (ii) eine Durchschlagsfestigkeit von mehr als 500 Volt pro 25,4 Mikron, (iii) einen isothermischen Gewichtsverlust von weniger als 1% bei 500°C im Laufe von 30 Minuten, (iv) einen Wärmeausdehngskoeffizienten (WAK) in der Ebene von weniger als 25 ppm/°C, (v) einen absoluten Wert der belastungsfreien Neigung von weniger als 10 mal (10)⁻⁶ pro Minute und (vi) eine Beanspruchung bei 8 MPa und 460°C (e_{max}) von weniger als 1% bei 7,4–8 MPa.

15. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Folie mindestens fünf der folgenden Eigenschaften aufweist: (i) eine Glasübergangstemperatur (Tg) von mehr als 300°C, (ii) eine Durchschlagsfestigkeit von mehr als 500 Volt pro 25,4 Mikron, (iii) einen isothermischen Gewichtsverlust von weniger als 1% bei 500°C im Laufe von 30 Minuten, (iv) einen Wärmeausdehngskoeffizienten (WAK) in der Ebene von weniger als 25 ppm/°C, (v) einen absoluten Wert der belastungsfreien Neigung von weniger als 10 mal (10)⁻⁶ pro Minute und (vi) eine Beanspruchung bei 8 MPa und 460°C (e_{max}) von weniger als 1% bei 7,4–8 MPa.

16. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Folie folgende Eigenschaften aufweist: (i) eine Glasübergangstemperatur (Tg) von mehr als 300°C, (ii) eine Durchschlagsfestigkeit von mehr als 500 Volt pro 25,4 Mikron, (iii) einen isothermischen Gewichtsverlust von weniger als 1% bei 500°C im Laufe von 30 Minuten, (iv) einen Wärmeausdehngskoeffizienten (WAK) in der Ebene von weniger als 25 ppm/°C, (v) einen absoluten Wert der belastungsfreien Neigung von weniger als 10 mal (10)⁻⁶ pro Minute und (vi) eine Beanspruchung bei 8 MPa und 460°C (e_{max}) von weniger als 1% bei 7,4–8 MPa.

17. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei die Folie zwei oder mehrere Schichten umfasst.

18. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei die Folie durch ein thermisch stabiles, anorganisches: Textilgewebe, Papier, Plattenmaterial, Netzwerk oder eine Kombination davon verstärkt ist.

Es folgen keine Zeichnungen