



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 21 511 T2 2004.04.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 888 217 B1**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **B32B 27/36**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 21 511.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/02055**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 915 833.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/032726**

(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: **02.05.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.04.2004**

(30) Unionspriorität:  
**614845                      08.03.1996                      US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, FR, GB, IT**

(73) Patentinhaber:  
**Minnesota Mining and Mfg. Co., St. Paul, Minn., US**

(72) Erfinder:  
**CARTER, K., Brandt, Saint Paul, US; LUCKING, L.,  
Raymond, Saint Paul, US; KLEIN, A., James, Saint  
Paul, US; ISRAEL, J., Sheldon, Saint Paul, US**

(74) Vertreter:  
**Vossius & Partner, 81675 München**

(54) Bezeichnung: **MEHRSCHICHTIGER POLYESTERFILM**

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 Filme und insbesondere mehrschichtige Filme, die eine Mehrzahl von Schichten aus Naphthalindicarbonsäurepolyester und Terephthalsäurepolyester umfassen.

[0002] Auf dem Fachgebiet sind Polyesterfilme verschiedener Zusammensetzungen bekannt. Diese Filme, welche kontinuierlich zu Flächengebilden verschiedener Dicken extrudiert werden können, weisen eine gute Zugfestigkeit und einen guten Modul auf und haben unter anderem als Träger für magnetische Medien Verwendung gefunden.

[0003] Bis heute wird auf dem Fachgebiet viel Aufmerksamkeit auf die optischen Eigenschaften mehrschichtiger Filme gerichtet. Alfrey et al., Polymer Engineering and Science, Bd. 9, Nr. 6 (November 1969), S. 400–404, Redford et al., Polymer Engineering and Science, Bd. 13, Nr. 3 (Mai 1973), S. 216–221 und US-Patent Nr. 3,610,719 (Rogers) beschreiben z. B. das Reflexionsvermögen bestimmter mehrschichtiger Polymerfilme. Diese Arbeit wurde auf mehrschichtige Polyesterfilme erweitert. So offenbaren US-Patent Nr. 3,801,429 (Schrenk et al.) und US-Patent Nr. 3,565,985 (Schrenk et al.) mehrschichtige Verbundstoffe, die aus verschiedenen Harzen, einschließlich Polyestern, hergestellt sind, und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Verbundstoffe haben die Eigenschaft, dass sie auch ohne die Zugabe von Pigmenten schillernd sind.

[0004] US-Patent Nr. 4,310,584 (Cooper et al.) beschreibt die Verwendung von Polyestern bei der Herstellung eines mehrschichtigen Films, der Licht schillernd reflektiert. Der Film umfaßt alternierende Schichten aus einem Polymer mit hohem Brechungsindex und einem Polymer mit niedrigem Brechungsindex ein. Das Polymer mit hohem Brechungsindex ist ein gegossener orientierungsfreier Film, der einen thermoplastischen Polyester oder Copolyester, wie Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat und verschiedene thermoplastische Copolyester, die unter Verwendung von mehr als einem Glycol und/oder mehr als einer zweiwertigen Säure hergestellt sind, umfaßt.

[0005] US-Patent Nr. 5,122,905 (Wheatley) beschreibt einen mehrschichtigen reflektierenden Film mit verschiedenen ersten und zweiten polymeren Materialien in alternierenden Schichten, der mindestens 30% des einfallenden Lichtes reflektiert. Die einzelnen Schichten weisen eine optische Dicke von mindestens 0,45 µm auf und benachbarte Schichten weisen einen Brechungsindexunterschied von mindestens 0,03 auf. US-Patent Nr. 5,122,906 (Wheatley) beschreibt ähnliche reflektierende Körper, wobei eine beträchtliche Mehrheit der einzelnen Schichten eine optische Dicke von nicht mehr als 0,09 µm oder nicht weniger als 0,45 µm aufweist und benachbarte Schichten einen Brechungsindex von mindestens 0,03 aufweisen.

[0006] Es wurden auch einige Versuche unternommen, die mechanischen Eigenschaften einzelner mehrschichtiger Filme zu verbessern. So beschreibt US-Patent Nr. 5,077,121 (Harrison et al.) mehrschichtige Filme auf Polyethylenbasis, die aus Schichten aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Harzen bestehen, wobei gefunden wurde, dass die Streckverhältnisse des Verbundstofffilms höher sind als die Streckverhältnisse monolithischer Filme aus den Komponentenmaterialien. Bei den beschriebenen Filmen ist eine Schicht aus einem Material mit hoher Dehnung und niedrigem Modul zwischen Schichten aus einem Material mit geringer Dehnung und niedrigem Modul eingeschoben. Das Dokument merkt auch an, dass ein ähnliches Phänomen manchmal bei Verbundstoffen beobachtet wird, bei denen ein Material mit hohem Modul und geringer Dehnung zwischen Schichten aus einem Material mit hoher Dehnung eingeschoben wird, obgleich bei vielen dieser Verbundstoffe das Material mit geringer Dehnung bei seiner charakteristischen geringen Dehnung bricht, was einen gleichzeitigen, vorzeitigen Bruch der Schichten mit hoher Dehnung verursacht.

[0007] Bis heute gab es jedoch relativ wenige Verbesserungen in den mechanischen Eigenschaften mehrschichtiger Polyesterfilme, trotz der Tatsache, dass solche Filme bei einer großen Vielzahl von kommerziellen Anwendungen in zunehmendem Maße Bedeutung erlangt haben. Auch wenn schon Polyesterfilme erhältlich sind, die einen hohen Modul und eine mittlere Dehnung aufweisen, wurden die physikalischen Grenzen dieser Filme schon bei einer Vielzahl von Anwendungen, z. B. wenn Polyesterfilme als Konstruktionsmaterialien verwendet werden oder Wickelvorgängen ausgesetzt werden, getestet. Daher besteht auf dem Fachgebiet weiterhin der Bedarf an einem mehrschichtigen Polyesterfilm mit verbesserten mechanischen Eigenschaften und an einem Verfahren zu seiner Herstellung. Insbesondere besteht auf dem Fachgebiet ein Bedarf an mehrschichtigen Polyesterfilmen mit verbessertem Zugmodul, höherer Zugfestigkeit und Streckbarkeit.

[0008] Diesen Bedürfnissen wird durch die nachstehend beschriebene „Erfindung“ entsprochen.

[0009] Der Gegenstand, der geschützt werden soll, ist in den angehängten Ansprüchen definiert.

[0010] Es wird auf die Tatsache aufmerksam gemacht, dass nicht alle Ausführungsformen der nachstehend beschriebenen „Erfindung“ durch die Ansprüche abgedeckt werden.

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Klasse von mehrschichtigen Polyesterfilmen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Extrudieren eines Films mit alternierenden Schichten aus Polyethylennaphthalat (PEN) und Polyethylenterephthalat (PET) ein mehrschichtiger Verbundstoff erhalten wird, der zu einem höheren Streckverhältnis gestreckt werden kann als monolithische Filme vergleichbarer Abmessungen entweder aus PEN oder PET. Nach der Orientierung weist der mehrschichtige Film einen Zugmodul und eine Zugfestigkeit auf, die denen monolithischer Filme aus PEN oder PET

weit überlegen sind. Die Verbundstoffstruktur läßt es zu, dass die PET-Schichten in dem Film auch streckbar bleiben, nachdem sie kristallisiert sind. Beachtenswert ist, dass gefunden wurde, dass die optimale Strecktemperatur für diese Filme wesentlich höher ist als die Glasübergangstemperatur beider Einzelharze. Dagegen ist auf dem Fachgebiet bekannt, dass die optimale Strecktemperatur für monolithische Filme aus dem jeweiligen Einzelharz nur wenig über der Tg liegt.

[0012] **Fig. 1 a** ist eine schematische Zeichnung von einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen mehrschichtigen Films;

[0013] **Fig. 1b** ist eine schematische Zeichnung von einer zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen mehrschichtigen Films;

[0014] **Fig. 2** ist eine graphische Darstellung, die den Modul als Funktion des biaxialen Streckverhältnisses eines reinen PET-Films mit dem eines 29-schichtigen Films, der aus 80 Gew.-% PET und 20 Gew.-% PEN besteht, vergleicht;

[0015] **Fig. 3** ist eine graphische Darstellung des Höchstwertes des biaxialen Streckverhältnisses der erfindungsgemäßen Filme als Funktion der mehrschichtigen Zusammensetzung;

[0016] **Fig. 4** ist eine graphische Darstellung der Auswirkung der Thermofixierung auf die erfindungsgemäßen Filme;

[0017] **Fig. 5** ist eine graphische Darstellung des Moduls als Funktion des PEN-Anteils für erfindungsgemäße 29-schichtige Filme;

[0018] **Fig. 6** ist eine graphische Darstellung des Moduls als Funktion des PEN-Anteils für erfindungsgemäße 29-schichtige Filme der vorliegenden Erfindung;

[0019] **Fig. 7** ist eine graphische Darstellung des Höchstwertes des Streckverhältnisses als Funktion der Strecktemperatur für verschiedene 29-schichtige Filme mit unterschiedlichen PEN : PET-Verhältnissen;

[0020] **Fig. 8** ist eine graphische Darstellung des Moduls (beim Höchstwert des Streckverhältnisses) als Funktion der Strecktemperatur für zwei 29-schichtige Filme mit unterschiedlichen PEN : PET-Verhältnissen;

[0021] **Fig. 9a** ist ein dreidimensionales Interferometriediagramm der Seite 1 von Beispiel 135;

[0022] **Fig. 9b** ist ein dreidimensionales Interferometriediagramm der Seite 2 von Beispiel 135;

[0023] **Fig. 10a** ist ein dreidimensionales Interferometriediagramm der Seite 1 von Beispiel 136;

[0024] **Fig. 10b** ist ein dreidimensionales Interferometriediagramm der Seite 2 von Beispiel 136;

[0025] **Fig. 11a** ist ein dreidimensionales Interferometriediagramm der Seite 1 von Beispiel 137;

[0026] **Fig. 11b** ist ein dreidimensionales Interferometriediagramm der Seite 2 von Beispiel 137;

[0027] **Fig. 12a** ist ein dreidimensionales Interferometriediagramm der Seite 1 von Beispiel 138;

[0028] **Fig. 12b** ist ein dreidimensionales Interferometriediagramm der Seite 2 von Beispiel 138;

[0029] **Fig. 13a** ist ein dreidimensionales Interferometriediagramm der Seite 1 von Beispiel 139;

[0030] **Fig. 13b** ist ein dreidimensionales Interferometriediagramm der Seite 2 von Beispiel 139;

[0031] **Fig. 14a** ist ein dreidimensionales Interferometriediagramm der Seite 1 von Beispiel 141;

[0032] **Fig. 14b** ist ein dreidimensionales Interferometriediagramm der Seite 2 von Beispiel 141;

[0033] **Fig. 15** ist eine graphische Darstellung, die für die Beispiele 202 und 203 die Streckspannung (engl. engineering stress) als Funktion des Streckverhältnisses veranschaulicht.

[0034] **Fig. 16** ist eine graphische Darstellung, die für die Beispiele 202 und 203 die Streckspannung (engl. engineering stress) als Funktion des Streckverhältnisses veranschaulicht.

[0035] Bei einem herkömmlichen Film „rahmenspann“ verfahren werden ein oder mehrere Polymere in Form eines kontinuierlichen Films oder Flächengebildes auf eine temperierte Walze (oder „Gießwalze“) extrudiert. Dieser Film oder dieses Flächengebilde wird vor irgendeiner orientierenden Streckung entweder in Maschinenrichtung oder Querrichtung oft als „Gießbahn“ bezeichnet. Die hier verwendeten Begriffe „Film“ und „Bahn“ bezeichnen austauschbar das Polymerflächengebilde an einem beliebigen Punkt in dem Verfahren nach dem Gießen auf die Gießwalze, aber der Begriff „Gießbahn“ ist für den Film reserviert, der noch keine wesentliche orientierende Streckung, weder in Maschinen- noch in Querrichtung, erfahren hat.

[0036] Wie in den **Fig. 1a–b** gezeigt, werden die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Filme 10 aus mindestens zwei unterschiedlichen Polymerharzen gebildet. Diese Harze werden zu einem Verbundstofffilm coextrudiert, der alternierende Schichten aus einem ersten Harz 12 und einem zweiten Harz 14 aufweist. Bevorzugt sind das erste und das zweite Harz nicht miteinander mischbar oder das Coextrudat wird, bald nachdem die ersten und zweiten Harze in der Coextrusionsanlage Kontakt miteinander haben, schnell auf eine Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperaturen der Harze gekühlt. Die Erfüllung eines dieser zwei Kriterien stellt sicher, dass benachbarte Schichten in dem Verbundstofffilm über eine Grenzfläche 16, die entweder scharf oder diffus sein kann, aneinandergesetzt sind.

[0037] Die erfindungsgemäßen Filme können praktisch eine beliebige Anzahl von Schichten, die größer oder gleich drei ist, enthalten. Es sind jedoch bevorzugt mindestens 7 Schichten und stärker bevorzugt mindestens 13 Schichten in dem fertigen Film vorhanden. Es wurde gefunden, dass das Vorhandensein von mindestens 7 oder 13 Schichten mit dem Einsetzen bestimmter erwünschter Eigenschaften, wie Verbesserung der orientierenden Streckbarkeit, des Moduls und der Oberflächenrauigkeit, zusammenfällt. Gewöhnlich werden die er-

findungsgemäßen Filme nur einige Dutzend Schichten enthalten, obgleich gefunden wurde, dass bei einigen Anwendungen Filme von Vorteil sind, die fertig Hunderte oder sogar Tausende von Schichten enthalten.

[0038] Die Schichten aus den unterschiedlichen Harzen sind zumindest in einem Teil und bevorzugt durch den ganzen Film hindurch in einer alternierenden Reihenfolge angeordnet. Bei einigen Ausführungsformen, wie z. B. bei der in **Fig. 1b** veranschaulichten Ausführungsform, kann der Film jedoch so extrudiert sein, dass eine oder mehrere benachbarte Schichten aus dem gleichen Harz bestehen. Bei den meisten herkömmlichen Extrusionsverfahren werden sich benachbarte Schichten aus dem gleichen Harz zu einer einzigen Schicht größerer Dicke verbinden. Diese Neigung kann dazu genutzt werden, Schichten in doppelter Dicke herzustellen, wenn die Bereitstellung solcher Schichten, z. B. an den Oberflächen mancher Filme, erwünscht ist.

[0039] Die Verhältnisse der Dicken der verschiedenen Schichten untereinander sind nicht eingeschränkt. Schichten aus dem ersten Harz können eine andere Dicke aufweisen als Schichten aus dem zweiten Harz. Unterschiedliche Schichten aus demselben Harz können auch unterschiedliche Dicken aufweisen.

[0040] Die vorliegende Erfindung erlaubt es auch, dass praktisch eine beliebige Anzahl von Schichten aus einer beliebigen Anzahl unterschiedlicher Harze zu einem mehrschichtigen Film vereinigt werden. Obwohl die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Filme überwiegend nur zwei Arten von Schichten, hergestellt aus zwei unterschiedlichen Harzen, enthalten werden, zählen daher auch Ausführungsformen zu der Erfindung, bei denen in dem fertigen Film drei oder mehr unterschiedliche Harzarten enthalten sind.

[0041] Es können viele unterschiedliche Polymerharze verwendet werden, um die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Filme herzustellen. Wie vorstehend bemerkt, werden die Harze und/oder Verarbeitungsbedingungen jedoch bevorzugt so gewählt, dass zwischen jedem Paar benachbarter Schichten die getrennte chemische Identität der Schichten über eine Grenzfläche erhalten bleibt.

[0042] Die vorliegende Erfindung sieht vor, dass beliebige Polymerharze, die als Schmelze zur Form eines Films verarbeitbar sind, verwendet werden können. Diese können Homopolymere und Copolymere aus den folgenden Familien einschließen, sind aber nicht darauf beschränkt: Polyester, wie Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat, Poly(1,4-cyclohexylendimethylenterephthalat), Polyethylendibenzoat und Polyethylennaphthalat (PEN); flüssigkristalline Polyester; Polyacrylate; 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 Surlyn<sup>TM</sup> (erhältlich von E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware); Polyvinylalkohol und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere; Acryl- und Methacrylpolymere, wie Polymethylmethacrylat; Fluorpolymere, wie Polyvinylidenfluorid, Polyvinylfluorid, Polychlorotrifluorethylen und Poly(ethylen-alt-chlorotrifluorethylen); chlorierte Polymere, wie Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid; Polyketone, wie Poly(aryletheretherketon) (PEEK) und die alternierenden Copolymere von Ethylen oder Propylen mit Kohlenmonoxid; Polystyrole beliebiger Taktizität und ring- oder kettensubstituierte Polystyrole; Polyether, wie Polyphenylenoxid, Poly(dimethylphenylenoxid), Polyethylenoxid und Polyoxymethylen; Verbindungen der Cellulosefamilie, wie die Celluloseacetate; und schwefelhaltige Polymere, wie Polyphenylensulfid, Polysulfone und Polyethersulfone.

[0043] Filme, bei denen mindestens eines von beiden, das erste Harz oder das zweite Harz, ein semikristalliner Thermoplast ist, sind bevorzugt. Stärker bevorzugt sind Filme, bei denen mindestens ein Harz ein semikristalliner Polyester ist. Noch stärker bevorzugt sind Filme, bei denen mindestens ein Harz Polyethylenterephthalat oder Polyethylennaphthalat ist. Filme, die Polyethylenterephthalat und Polyethylennaphthalat als erstes und zweites Harz umfassen, sind besonders bevorzugt, und es wurde gefunden, dass die Filme daraus viele erwünschte Eigenschaften, einschließlich einer guten orientierenden Streckbarkeit, eines hohen Moduls und eines auch in Abwesenheit eines zusätzlichen Gleitmittels steuerbaren Oberflächenrauigkeitsgrades, aufweisen. Die richtige Wahl des Harzes hängt jedoch letztendlich von dem Zweck, für welchen die mehrschichtigen Filme verwendet werden sollen, ab. Soll der mehrschichtige Film z. B. für optische Anwendungen genutzt werden, so müssen andere Faktoren, wie die Brechungsindizes der Harze, berücksichtigt werden. Auch andere Paare von Polymerharzen, die die hier beschriebenen Vorteile hinsichtlich der orientierenden Streckbarkeit, des hohen Moduls und/oder der Oberflächenrauigkeit bereitstellen, kommen für die vorliegende Erfindung in Betracht.

[0044] Unter den Polyestern und Copolyestern, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung als geeignet betrachtet werden, sind jene, die als Reaktionsprodukt von Diolen mit Dicarbonsäuren und/oder deren Estern gebildet werden, bevorzugt. Geeignete Diole schließen 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 ein. Geeignete Dicarbonsäuren schließen Terephthalsäure, Isophthalsäure, alle Naphtalendicarbonsäureisomere, Dibenzoesäure, 4,4'-Bibenzoesäure, Azelainsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und andere aliphatische, aromatische Cycloalkan- oder Cycloalkendicarbonsäuren ein. Ester der Dicarbonsäuren können anstelle der oder in Kombination mit den Dicarbonsäuren selbst verwendet werden. Wenn Polyethylenterephthalat und Polyethylennaphthalat als erstes und zweites Harz verwendet werden sol-

len, kann eines von beiden oder können beide geringe Mengen an Comonomeren und/oder Additiven enthalten.

[0045] Die Grenzviskosität (IV) der Polymerharze, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden sollen, ist nicht ausdrücklich begrenzt. In Abhängigkeit von der zum Extrudieren und Gießen des mehrschichtigen Films verwendeten Ausrüstung, kann es notwendig sein, die Schmelzviskositäten der Polymerharze mehr oder weniger genau abzustimmen. Einschichtige Filme aus PET werden typischerweise aus Harzen mit Grenzviskositäten von etwa 0,60 hergestellt. Diese und sogar geringere IVs kann die vorliegende Erfindung einschließen. Aus kommerziellen Quellen sind PET-Harze mit IVs in Höhe von 1,10 oder höher gewöhnlich erhältlich und können auch verwendet werden. Das PEN-Harz sollte so ausgewählt werden, dass es in der Schmelzviskosität so weit zu dem gewählten PET-Harz paßt, dass mit der verwendenden Ausrüstung glatte, fehlerfreie Filme gegossen werden können.

[0046] Eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Filme, deren Oberflächenrauigkeit, Trübung und Reibungskoeffizient maßgeschneidert werden kann, ohne herkömmliche „Gleitmittel“ zu verwenden. Eine Oberflächenrauigkeit, die maßgeschneidert werden kann, ist erwünscht, um Filme bereitzustellen, die für vielseitige Anwendungen geeignet sind. Filme, die als Träger für Magnetaufzeichnungsmedien verwendet werden, müssen auf der Seite oder den Seiten, auf welche die magnetische Beschichtung aufgetragen wird, zum Beispiel relativ glatt sein. Typischerweise wird eine mittlere quadratische Oberflächenrauigkeit (Rq) von weniger als 60 nm gefordert, wobei viele Anwendungen eine Rq von weniger als 20 nm und einige eine Rq von weniger als 10 nm erfordern. Andererseits müssen Kondensatorfolien und bedruckbare oder beschreibbare Folien eine hohe Oberflächenrauigkeit aufweisen, damit sie eine Ölimprägnierung zulassen bzw. Farbe annehmen. Typischerweise sind für diese Anwendungen Rq-Werte gefordert, die größer als 100 nm sind, wobei einige Anwendungen Rq-Werte von 200 nm oder mehr erfordern.

[0047] In der Filmindustrie ist bekannt, dass die Trübung mit der Rauigkeit korreliert, insbesondere in Abwesenheit verkomplizierender Faktoren, wie teilchenförmiger Additive. Darüber hinaus ist die Trübung bedeutend einfacher zu messen und/oder qualitativ zu bewerten als es die Oberflächenrauigkeit ist. Daher wurde die Trübung in den hier beschriebenen Versuchen, auch wenn sie für bestimmte Anwendungen um ihrer selbst Willen von Interesse ist, typischerweise als Mittel angesehen, um qualitative Vergleiche zwischen den Oberflächenrauigkeiten von Filmen zu ziehen.

[0048] Ein niedriger Reibungskoeffizient ist erwünscht, um die Gebrauchs- und Wickeleigenschaften des Films während der Herstellung und Verwendung zu verbessern und ein Blockieren während der Lagerung zu verhindern. Es ist bekannt, dass dünnere Filme einen niedrigeren Reibungskoeffizienten benötigen, um ohne Beschädigung, z. B. Faltenbildung oder Bahnenbrüche, aufgewickelt und gehandhabt zu werden. Der Reibungskoeffizient korreliert auch gut mit der Oberflächenrauigkeit, vorausgesetzt dass die Zusammensetzung und der Aufbau innerhalb einer Serie von Filmen unverändert bleibt. So erhöht sich bei Polyethylenterephthalatfilmen, die ein bestimmtes Gleitmittel enthalten, die Oberflächenrauigkeit, wenn die Menge des Gleitmittels erhöht wird, und verringert sich der Reibungskoeffizient in guter Korrelation. Die Form der Korrelation kann für ein anderes Gleitmittel jedoch eine andere sein.

[0049] Gleitmittel werden so genannt, weil der Zweck ihrer Verwendung in Filmen der ist, einen niedrigen Reibungskoeffizienten (d. h. Gleitvermögen) bereitzustellen, der zur Handhabung notwendig ist. Gleitmittel sind als inerte feinkörnige Feststoffteilchen in oder auf der (den) Oberfläche(n) des Films definiert. Sie können in den Film eingebracht werden, während er hergestellt wird, oder danach auf die Oberfläche des Films aufgetragen werden. Wenn sie aufgetragen werden, können sie in ein Bindemittelpolymer eingebracht werden, welches das gleiche Polymer sein kann, aus dem der Film selbst besteht, oder auch nicht, oder sie können aus einem Dispersionsmedium oder einem Lösungsmittel heraus aufgetragen werden. Wenn sie während seiner Herstellung in den Film eingebracht werden, können sie im gesamten Film oder nur in den Schichten, die auf eine oder beide Oberflächen coextrudiert oder laminiert werden, enthalten sein. Gleitmittel können eingebracht werden, indem sie dem Filmpolymerharz während der Extrusion zugemischt werden oder indem sie in das Harz während seiner Herstellung eingebracht werden.

[0050] Gleitmittel können kugelförmig oder ungleichmäßig geformt sein. Sie können Agglomerate bilden oder auch nicht. Der Durchmesser der einzelnen Teilchen des Gleitmittels ist gewöhnlich kleiner als 5 µm und liegt am häufigsten in einer Größenordnung oder mehr darunter. Sie werden zu bis zu etwa 3 Gew.-% in den Film eingebracht, sind aber typischerweise in einer Menge enthalten, die gut unter 1% liegt.

[0051] Gleitmittel können polymer oder nicht polymer sein. Typische Beispiele für nicht polymere Gleitmittel sind Kaolin, Talk, Siliciumdioxide, Aluminiumdioxide, Metallcarbonate, wie Calciumcarbonat, Metalloxide, wie Titandioxid, Silicatesalze, Metallphosphate, Metallsulfate, Metalltitanate, Metallchromate, Metallbenzoate, Metallterephthalate, Kohlenstoffformen, wie Ruß, und Gläser. Polymere Gleitmittel können vernetzt oder unvernetzt sein. Typische Beispiele für vernetzte polymere Gleitmittel sind Silicone, Styrolverbindungen, Acrylverbindungen und Polyester. Bei unvernetzten polymeren Gleitmitteln handelt es sich gewöhnlich um Thermoplaste und sie werden so verarbeitet, dass sie in Form von Teilchen feinverteilt in dem Filmharz vorliegen. Typische Beispiele für unvernetzte polymere Gleitmittel sind Polyolefine, Ionomere, Styrolverbindungen, Polycar-

bonate, Acrylverbindungen, Fluorpolymere, Polyamide, Polyester, Polyphenylensulfid und flüssigkristalline Polymere.

[0052] Im allgemeinen sind alle herkömmlichen Gleitmittel in oder auf der (den) Oberfläche(n) des fertigen Filmes in ihrer Beschaffenheit feine Teilchen. Außerdem sind auch alle herkömmlichen Gleitmittel des Typs, der während der Herstellung des Films in diesen eingebracht wird (anstatt danach aufgetragen zu werden) im allgemeinen in ihrer Beschaffenheit feine Teilchen in oder auf der (den) Oberfläche(n) der extrudierten Gießbahn. Aus diesem Grund hat die Verwendung von Gleitmitteln wesentliche Nachteile. Die Verwendung von Gleitmitteln erfordert die Verwendung von Filtervorrichtungen bei der Herstellung des Films. Diese Vorrichtungen werden häufig durch das Gleitmittel verstopft. Gleitmittel können auch unerwünscht große Agglomerate in dem Film bilden, welche sich bei vielen Anwendungen negativ auswirken. Der Einsatz anorganischer Teilchen macht es gewöhnlich erforderlich, dass sie auf eine passende Größe gemahlen und/oder „klassifiziert“ werden. Dies sind zusätzliche Schritte, die schwer zu steuern sind und die Kosten erhöhen. Der Einsatz vernetzter Polymerteilchen erfordert entweder eine ähnliche Herstellung oder eine genaue Steuerung der Teilchenform und -größe während ihrer Herstellung. Der Einsatz unvernetzter Polymerteilchen erfordert eine schwer zu erreichende Kontrolle über ihre Größenverteilung und/oder Dispersion während der Filmextrusion. Darüber hinaus besteht bei Verwendung von Gleitmitteln die Möglichkeit, dass Staub und Abrieb gebildet werden und die Filmoberfläche während der biaxialen Orientierung, der Handhabung, des Aufwickelns, des Schneidens, der Umformung, der Verarbeitung und/oder Verwendung zerkratzt wird.

[0053] Aus allen diesen Gründen ist es erwünscht, die Oberflächenrauigkeit und den Reibungskoeffizienten bei Polymerfilmen zu steuern, ohne zur Zugabe herkömmlicher inerter fester feinkörniger teilchenförmiger Gleitmittel zu greifen. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die mehrschichtigen Filme der vorliegenden Erfindung auch in Abwesenheit von Gleitmitteln unterschiedliche Oberflächenrauigkeits- und Gleitfähigkeitsgrade (Reibungskoeffizient) besitzen und dass der Grad der Oberflächenrauigkeit und der Wert für den Reibungskoeffizienten durch Variieren der Prozessbedingungen, wie der Temperatur und der Dauer des Vorwärmens vor der Orientierung, einstellbar ist.

[0054] Bei den Beispielen, die nachstehend dargestellt sind, wurden die folgenden Verfahren verwendet, um die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Filme zu bestimmen.

#### Grenzviskosität

[0055] Die Grenzviskosität (intrinsic viscosity, IV) wurde für PEN und PET auf genau die gleiche Art und Weise bestimmt. Das verwendete Lösungsmittel ist ein 60/40 Gemisch (Gewichtsteile) aus Phenol und o-Dichlorbenzol. Um die Auflösung des Polymers in 30 min zu erreichen, wird eine Temperatur von 110°C verwendet. Es wird ein Cannon-Fenske Viskosimeter der Größe 150 verwendet und die Werte werden bei 30°C genommen. Es wird eine Ein-Punkt-Bestimmung der relativen Viskosität durchgeführt, wobei eine Lösungskonzentration von etwa 0,5 Gew.-% Polymer verwendet wird. Die relative Viskosität ist das Verhältnis der Durchlaufzeiten für die Lösung und das reine Lösungsmittel in dem Viskosimeter. Die relative Viskosität wird unter Verwendung der bekannten Billmeyer-Beziehung in einen Näherungswert für die Grenzviskosität umgerechnet:

$$IV = \{n(\text{rel}) - 1 + 31n [n(\text{rel})]\}/4c$$

wobei  $n(\text{rel})$  die relative Viskosität und  $c$  die Konzentration der Polymerlösung in g/dl ist.

#### Modulmessung

[0056] Der Modul wurde auf einem automatisierten Instron Zugprüfgerät gemessen. Es wurden 0,5 Zoll breite Probekörper geschnitten. Die Meßlänge zwischen den Instron-Klemmen betrug 4 Zoll. Der Versuch wurde mit einer Kreuzkopfgeschwindigkeit von 2 Zoll/min durchgeführt. Die Probekörper wurden auf eine Länge von etwa 7 Zoll geschnitten, um sie leicht in die 1 Zoll breiten Instron-Klemmen einspannen zu können, und es wurde sehr darauf geachtet, sowohl einen übermäßigen Durchhang als auch eine Vordehnung dieser dünnen Filmprobekörper zu vermeiden. Die Dicke des Probekörpers wurde jeweils bestimmt, indem 10 Messungen innerhalb der Meßlänge durchgeführt wurden. Bei den Berechnungen wurde der Mittelwert aus allen 10 Messungen verwendet. Für die auf einer kontinuierlichen Folienanlage hergestellten Filme wurden die Probekörper aus der Mitte der Bahn geschnitten. Für die auf einer Laborfilmstreckvorrichtung hergestellten Filme wurden die Zugprobekörper aus der Mitte der quadratischen Probe aus der Streckvorrichtung geschnitten. In diesem Fall wurden die Probekörper zur Bestimmung der Zugeigenschaften in Maschinenrichtung von einer quadratischen Probe aus der Streckvorrichtung und die Probekörper zur Bestimmung der Zugeigenschaften in Querrichtung von einer anderen quadratischen Probe aus der Streckvorrichtung genommen, so dass alle aus der Mitte geschnitten werden konnten. Bei einigen Bewertungen wurden 5 Probekörper geschnitten und geprüft und die erhaltenen Werte gemittelt. Die Schwankung war jedoch gering, so dass für die meisten Bewertungen nur 3

Probekörper geprüft und gemittelt wurden.

[0057] Bei einigen Beispielen wird ein Wert für den „Grünmodul“ angegeben. Es wurde gefunden, dass der Modul der bei diesen Untersuchungen hergestellten Filme mit der Zeit anstieg. Obwohl dies für biaxial orientierte Polyesterfilme nicht ungewöhnlich ist, war die Steigerung in einigen Fällen stärker als sie normalerweise für PET-Filme beobachtet wird. Deshalb wurden die Modulmessungen entweder so bald wie möglich (und nach nicht mehr als 4 h, nachdem der Film hergestellt war) durchgeführt oder nachdem mindestens eine Woche vergangen war. Es wird angenommen, dass die Modulerhöhung oder „Alterung“ größtenteils, wenn nicht ganz, in der Zwischenzeit stattfindet. Messungen, die am „gealterten“ Film durchgeführt werden, werden einfach als „Modul“ bezeichnet, während die schnell durchgeführten Messungen als „Grün“modul bezeichnet werden. Die meisten für den Grünmodul angegebenen Werte sind Mittelwerte aus zwei Versuchen.

#### Reversibler thermischer Ausdehnungskoeffizient

[0058] Der Reversible Thermische Ausdehnungskoeffizient, oder CTE (Coefficient of Thermal Expansion) wurde unter Verwendung eines Zygo Prüfapparates Modell 212 gemessen. Ein 0,5 Zoll breiter, 12 Zoll langer Probekörper wird flach eingesetzt. Die zur Prüfung verwendete Temperaturdifferenz betrug etwa 20–25°C, ausgehend von Raumtemperatur bis etwa 45°C. Der CTE wird in mm Ausdehnung pro mm Anfangslänge pro °C Temperaturänderung gemessen. Da die Ausdehnung in diesen Einheiten typischerweise in der Größenordnung von  $1\text{--}20 \times 10^{-6}$  liegt, wird sie in parts per million pro °C (ppm/°C) angegeben. Für die meisten untersuchten Filme wurden drei Probekörper hergestellt und die Ergebnisse gemittelt.

#### Reversibler hygroskopischer Ausdehnungskoeffizient

[0059] Der Reversible Hygroskopische Ausdehnungskoeffizient, oder CHE (Coefficient of Hygroscopic Expansion) wurde auf einem Neenah Papierdehnungs-Prüfgerät gemessen. Eine 0,5 Zoll (1,27 cm) mal 9,5 Zoll (24,13 cm) große Probe wird in dem Apparat zwischen einem Haken und einer Niveau/Haken-Anordnung angeordnet. Zum Nachstellen des Niveaus, nachdem infolge einer kontrollierten Änderung der Feuchtigkeit der Luft in dem Prüfapparat eine Längenänderung des Probekörpers stattgefunden hat, wird ein Mikrometer verwendet. Der Feuchtigkeitsprüfbereich war 23–94% relative Feuchtigkeit (% rel. F.). Der CHE wird in mm Ausdehnung pro mm Anfangslänge pro% rel. F. gemessen. Ebenso wie beim CTE werden die Werte für den CHE geeigneterweise in ppm/% rel. F. angegeben. Wieder handelt es sich bei den meisten Ergebnissen um den Mittelwert aus drei Prüfungen.

#### Irreversible Wärmeschrumpfung

[0060] Die Wärmeschrumpfung wurde wie folgt gemessen: Es wurden 0,5 Zoll (1,27 cm) breite und 12 Zoll (30,48 cm) lange Probekörper geschnitten. Jeder Probekörper wurde mit „X“-Farbmarkierungen in einer Entfernung von etwa 10 Zoll (25,4 cm) versehen. Der genaue Abstand zwischen den zwei Markierungen wurde unter Verwendung eines „optischen Vergleichers“ oder „elektronischen Lineals“ bestimmt, ein Gerätes, welches die von einem Okularglas, das sich von der einen zur anderen Markierung bewegt, durchlaufene Strecke genau bestimmt. Die Probekörper wurden dann 3 Tage (72 h) bei 80°C zugfrei in einem temperierten Ofen hängen gelassen. Die Probekörper wurden aus dem Ofen genommen und erneut vermessen. Bei beiden Messungen wurde sehr darauf geachtet, dass sichergestellt wurde, dass die Probekörper flach und gerade und mit so wenig Spannung wie möglich in den optischen Vergleichers eingesetzt wurden. Die Schrumpfungsergebnisse werden in% der ursprünglichen Probekörperlänge angegeben und es wird geschätzt, dass ihre Genauigkeit bei  $\pm 0,01\%$  liegt. Auch hier sind die Ergebnisse als Mittelwert aus drei Prüfungen angegeben. Bei einigen Bewertungen wurden die Ofenbedingungen auf 3 Tage Verweilzeit bei 65°C geändert. Einige Messungen erfolgten auch mit einer Verweilzeit von 15 min bei 150°C.

#### Trübung

[0061] Die Trübung wurde mit einem Gardner Trübungsmeßgerät gemessen. Es wurde Modell AUX-10 oder AUX-10A verwendet, mit einer Probengröße von etwa 1 Quadratzoll ( $2,54^2 \text{ cm}^2$ ). Es wurde darauf geachtet, dass sichergestellt wurde, dass die Filmprobekörper frei von Staub, Kratzern usw. waren. Das Licht, das entweder direkt oder „diffus“ durch die Probe hindurchtritt, wird abgefangen und durch das Instrument quantitativ bestimmt. Die Trübung ist die Menge an diffus durchgetretenem Licht in Prozent des insgesamt hindurchgetretenen Lichts (direkt und diffus).

## Reibungskoeffizient

[0062] Der statische und der dynamische Reibungskoeffizient wurden mit einem Instron Zugprüfgerät gemessen. In diesem Dokument werden alle Reibungskoeffizienten an Filmen gemessen, die so hergestellt sind, dass die eine ihrer Oberflächen bei Kontakt mit der Gegenseite auf ihr gleitet. Es wird ein 2 Zoll (5,08 cm) breiter und 10 Zoll (25,4 cm) langer Probekörper aus dem Film geschnitten und auf einer horizontalen Plattform befestigt. Ein 1 Zoll (2,54 cm) breiter und 5 Zoll (12,7 cm) langer Probekörper wird aus dem Film geschnitten und auf einem speziellen 200 g „Schlitten“ mit einem Radius von 0,97 Zoll (2,46 cm) befestigt. Die Probekörper werden so geschnitten, dass sich die Maschinenrichtung des Films jeweils in Längsrichtung des Probekörpers befindet. Der Schlitten wird auf die Plattform gesetzt und mit einer Kette über eine Rolle durch den Instron Kreuzkopf mit  $\frac{1}{2}$  Zoll/min ( $2,1 \times 10^{-2}$  cm/s) gezogen. Der Kreuzkopf wird mindestens 4 Zoll (10,16 cm) bewegt.

[0063] Der Reibungskoeffizient ist als der Quotient aus der Reibkraft und dem Schlittengewicht definiert. Die Reibkraft wird direkt am Instron-Bandschreiber abgelesen. Der statische Reibungskoeffizient wird unter Verwendung der maximalen Kraft, die zu Beginn der Prüfung aufgezeichnet wird, bestimmt. Der dynamische Reibungskoeffizient wird unter Verwendung der mittleren Kraft, die zu späteren Zeitpunkten in der Prüfung aufgezeichnet wird, bestimmt.

## Oberflächenrauigkeit mittels Interferometer:

[0064] Die Oberflächenrauigkeit wird auf einem speziell konstruierten Instrument gemessen, das die Prinzipien der Laserlichtinterferometrie nutzt. Aus dem Film werden 0,5 Zoll (1,27 cm) breite und 6 Zoll (15,24 cm) lange Probekörper geschnitten und durch Aufdampfen mit einem Metall beschichtet. Entsprechend der Konstruktion untersucht das System eine Fläche von etwa 230  $\mu$ m Breite und 365  $\mu$ m Länge. Es wird ein 3-dimensionales Bild der untersuchten Fläche erstellt. Von dem zum Instrument gehörigen Computer werden auch statistische Parameter der Oberfläche berechnet. Normalerweise werden zwei Mittelwerte „Ra“ und „Rq“ aufgezeichnet, die demjenigen, der in der Oberflächenmessung erfahren ist, bekannt sind. Ra ist die arithmetische mittlere Höhe der Abweichungen von der angenommenen Mittelebene der Filmoberfläche. Rq ist die geometrische mittlere Höhe der Abweichungen von derselben Ebene.

## Oberflächenrauigkeit mittels Rodenstock:

[0065] In einigen Fällen erwiesen sich Filme der vorliegenden Erfindung als so rau, dass sie außerhalb des Bereiches lagen, für den das vorstehende Interferometer nutzbar ist. Deshalb wurde ein zweites Verfahren angewendet, bei dem der Rodenstock RM600 Oberflächenanalysator, ein im Handel erhältliches Instrument, verwendet wurde. Der Rodenstock ist ein kontaktloser Oberflächen „stift“, der den Probekörper entlang einer 5 mm langen Linie prüft, anstatt eine rechteckige Fläche zu untersuchen, und nach dem Prinzip der dynamischen Refokussierung eines Laserstrahls auf die durchlaufene Filmoberfläche arbeitet. Die Probekörper für die Rodenstock-Messung müssen auch bedampft werden. Die Rodenstocktechnik berechnet auch Ra und Rq, aber wegen des Weges, auf dem die Werte gesammelt, gefiltert und analysiert werden, ergibt sie für denselben Probekörper konsequent höhere Werte als das Interferometer. Daher ist es nicht sinnvoll, die Ra- und Rq-Werte von den zwei Instrumenten zu vergleichen.

## BEISPIEL 1–24

[0066] Die folgenden Beispiele zeigen das Vermögen, dass PEN und PET mit verschiedenen Kombinationen von Grenzviskositäten, mit irgendeinem von beiden Polymeren auf den zwei Filmoberflächen, über den gesamten Bereich der relativen Zusammensetzung zu mehrschichtigen Bahnen coextrudiert werden können.

[0067] Es wurden mehrere Bahnen aus PEN und PET durch Coextrusion gegossen. Die Bahnen bestanden aus alternierenden Schichten (gewöhnlich insgesamt 29) aus PEN und PET, welche von der Goodyear Chemical Co., Akron, Ohio erhalten wurden. Bei jeder Bahn bestanden die zwei Oberflächenschichten (die 1. und die 29.) aus dem gleichen Polymer. Wie in Tabelle 1 dargestellt, bestanden bei einigen Coextrusionen beide Oberflächenschichten aus PEN, während bei anderen beide Oberflächenschichten aus PET bestanden.

[0068] Bei den Versuchen wurden für jedes Harz mehrere unterschiedliche Molekulargewichte verwendet, was sich in den Werten für die Grenzviskosität widerspiegelt, die in Tabelle 1 angegeben sind. Die Polymere wurden in separaten  $1\frac{3}{4}$ -Zoll (4,4 cm) Einschneckenextrudern extrudiert. PEN wurde bei etwa 293°C extrudiert und PET wurde bei etwa 282°C extrudiert. Der Durchsatz des Extruders wurde innerhalb des Bereiches von 5,22 kg/h ( $1,45 \times 10^{-3}$ ) bis etwa 43,5 kg/h ( $1,2 \times 10^{-2}$ ) jeweils so reguliert, dass die in Tabelle 1 dargestellten Polymerverhältnisse erreicht wurden. Es wurde eine für Baukasten-Coextrusionseinsätze geeignete Foliendüse mit einem für die 29-Schicht-Coextrusion hergestellten Einsatz verwendet. Die Düse hatte eine Auslaßöffnungsweite von 12 Zoll (30,48 cm) und wurde auf etwa 282°C gehalten. Die Extrudate wurden auf eine gekühl-



te Walze, die auf etwa 22°C gehalten wurde, gegossen, um die Gießbahnen durch rasches Abkühlen in einen festen amorphen Zustand zu überführen. Die abgekühlten Gießbahnen waren etwa 12–13 Mil dick.

TABELLE 1

Beispiel Nr.	PEN IV (dl/g)	PET IV (dl/g)	„Oberflächen“-polymer	% PEN
1	0,57	-	Alle PEN Kontrollbsp.	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	Alle PET Kontrollbsp.	0
10	0,50	-	Alle PEN Kontrollbsp.	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	Alle PET Kontrollbsp.	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	Alle PET Kontrollbsp.	0

## BEISPIELE 25–35

[0069] Die folgenden Beispiele zeigen die Erhöhung des Moduls und der Streckverhältnisse der mehrschichtigen Filme der vorliegenden Erfindung im Vergleich zu einer Einzelschicht PEN.

[0070] Die in den vorstehenden Beispielen 1 und 2 hergestellten Gießbahnen wurden unter Verwendung einer biaxialen Laborfilmstreckvorrichtung zu Filmen gestreckt. Bei der Streckvorrichtung handelte es sich um ein speziell angefertigtes Instrument, bei dem das Prinzip eines Pantographen angewendet wird, wie es ähnlich in Instrumenten dieser Art zu finden ist, die im Handel erhältlich sind, z. B. in den von T. M. Long Co. erhältlichen Filmstreckvorrichtungen. Ein quadratischer Probekörper der Gießbahn wurde mit einem Gitternetzmarkiert und dann in die Filmstreckvorrichtung eingesetzt, wobei die Temperatur im Inneren der Streckvorrichtung bei oder kurz unter 100°C lag. Die Temperatur wurde schnell auf 150°C erhöht und die Probe, gemessen vom Beginn der Temperaturerhöhung, 45 s dort gehalten. Die Probe wurde dann simultan und gleichmäßig in Maschinen- und Querrichtung mit einer Geschwindigkeit von 100%/s, bezogen auf die ursprüngliche Meßlänge der Probe, gestreckt. Die Meßlänge ist definiert als der Abstand zwischen gegenüberliegenden Paaren von Klemmen, gemessen zwischen ihren sich am nächsten kommenden Punkten. Dann wurde die Streckkammer geöffnet, die Probe rasch abgekühlt, indem kalte Luft über ihre Oberfläche geblasen wurde, und dann herausgenommen.

[0071] Die Streckverhältnisse für die gestreckten Proben wurden als nominelles Streckverhältnis und tatsächliches Streckverhältnis bestimmt. Als „nominelles Streckverhältnis“ wird die Endlänge der Probe, dividiert durch die Meßlänge, die als Klemmenabstand bestimmt wird, bezeichnet. Als „tatsächliches Streckverhältnis“ wird der analoge Zahlenwert, gemessen anhand der Verschiebung der Markierungen in der Mitte des Gitternetz-

musters, welches auf die Probe gedruckt wurde, bezeichnet. Der hier in dieser Beschreibung durchgängig verwendete Ausdruck „biaxiales Streckverhältnis“ bezieht sich auf das nominelle Streckverhältnis (in jeder Richtung) für eine simultane Streckung mit gleichem Betrag in jeder Richtung. Die tatsächlichen Streckverhältnisse und die Modulwerte, die ohne Bezug auf die Maschinen- oder Querrichtung angegeben sind, sind gemittelte Werte aus den zwei Richtungen.

[0072] Die Probekörper wurden aus den in Beispiel 1 (100% PEN) und 2 (20% PET, 80% PEN) hergestellten Gießbahnen gefertigt. Diese Probekörper wurden auf verschiedene biaxiale Streckverhältnisse gestreckt, bis ein Streckverhältnis gefunden wurde, bei welchem es schwierig war, den Probekörper ohne Bruch zu strecken. Die erhaltenen gestreckten Filme wurden einem Zugversuch unterzogen, um ihre Youngschen Moduln zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Streckversuche sind in Tabelle 2 dargestellt.

TABELLE 2

Beispiel Nr.	Gießbahn von Bsp. Nr.	% PEN	Nominelles Streckverhältnis	Tatsächliches Streckverhältnis	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)

[0073] Diese Ergebnisse sind in **Fig. 2** graphisch dargestellt. **Fig. 2** zeigt, dass jede Zusammensetzung mit steigendem simultanen biaxialen Streckverhältnis einen monoton ansteigenden Youngschen Modul entwickelt. Bei jedem angegebenen Streckverhältnis, das nicht zum Bruch der Probe führte, zeigte PEN einen höheren Modul als der mehrschichtige Film aus 20 : 80 PET : PEN, ein Ergebnis, das angesichts des Faktes, dass PEN als ein Polymer mit einem höheren Modul als PET bekannt ist, zu erwarten war. Unerwarteterweise kann die mehrschichtige Gießbahn jedoch auf ein beträchtlich höheres Streckverhältnis gestreckt werden als monolithisches PEN, ohne Bruch der Probe. Daraus ist zu ersehen, dass der Modul des mehrschichtigen Films letztlich den des PEN-Films übertrifft, welcher nur auf ein geringeres Streckverhältnis streckbar ist.

## BEISPIELE 36–44

[0074] Die folgenden Beispiele zeigen, wie sich das PEN : PET-Verhältnis auf die Streckbarkeit und den Modul auswirkt.

[0075] Es wurden Versuche durchgeführt, um das höchste Streckverhältnis zu bestimmen, auf das die Gießbahnen der Beispiele 1–9 unter den Bedingungen der Beispiele 25–35 gestreckt werden konnten. Das Brechen eines Films beim Strecken ist ein statistisches Ereignis, so dass unterschiedliche aus einer vorgegebenen Gießbahn geschnittene Probekörper sich in unterschiedlichem Maße dehnen werden, bevor sie brechen. Für die Zwecke dieser Beispiele wurde das Streckverhältnis in Schritten von 0,25 Einheiten des nominellen Streckverhältnisses untersucht, bis ein Verhältnis gefunden wurde, bei welchem die Probe während der Streckung brach. Diese Bedingung wurde wiederholt, bis drei aufeinanderfolgende Probenbrüche verzeichnet wurden oder bis zwei Proben gestreckt wurden, ohne zu brechen. Der höchste Wert des Streckverhältnisses, bei welchem ein Streckversuch ohne Bruch des Probekörpers beendet und wiederholt werden konnte, wird als biaxiales Höchststreckverhältnis (UBSR, Ultimate Biaxial Stretch Ratio) bezeichnet. Die entsprechenden tatsächlichen Streckverhältnisse wurden wie in den Beispielen 25–35 anhand der Verschiebung von Farbmarkierungen, bestimmt.

[0076] Bei dem UBSR jeder Zusammensetzung wurden Probekörper einem Zugversuch unterzogen, um ihre Youngschen Moduln zu bestimmen. Einige dieser Filme wurden auch auf Metallrahmen gespannt und in einem Ofen einer Thermofixierung unterzogen. Der Ofen wurde auf 235°C äquilibriert, die Tür wurde schnell geöffnet,

der gerahmte Probekörper eingelegt und die Tür sofort geschlossen. Der Probekörper wurde 30 s in dem Ofen belassen und dann herausgenommen. Diese thermofixierten Probekörper wurden auch einem Zugversuch unterzogen, um den Youngschen Modul zu bestimmen. Die Ergebnisse für das UBSR, den Modul und den Modul nach der Thermofixierung sind tabellarisch in Tabelle 3 und graphisch in den **Fig. 3** und **4** dargestellt.

TABELLE 3

Beispiel Nr.	Gießbahn von Beispiel Nr.	% PEN	(Nominelles) UBSR	(Tatsächliches) UBSR	Modul kpsi ( $10^6$ kPa)	Modul nach Thermofixierung 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)	---

[0077] Wie in Tabelle 3 und **Fig. 3** dargestellt, ändert sich das UBSR für die Gießbahnen der Beispiele 1–9 gleichmäßig mit der Zusammensetzung, wobei nahe einer Zusammensetzung von 70 bis 80% PEN ein Maximalwert auftritt. Für mehrschichtige Probekörper, die aus mindestens etwa 60% aus PEN bestehen, sind diese Werte etwa genauso hoch oder höher, als jene, die bei Proben beobachtet werden, die aus 100% PEN bestehen. Da bekannt ist, dass PET für sich genommen im allgemeinen weniger streckbar ist als PEN, ist es ein unerwartetes Ergebnis, dass die mehrschichtigen Filme aus zwei Polymeren, sich auf höhere Verhältnisse dehnen sollten als beide Polymere allein.

[0078] Tabelle 3 und **Fig. 4** zeigen klar, dass die Abhängigkeit des Moduls von der Zusammensetzung, wenn er beim UBSR gemessen wird, demselben allgemeinen Profil folgt, dass der Modul nahe einer Zusammensetzung von 80% PEN am höchsten ist und dass jede dieser mehrschichtigen Zusammensetzungen mit mindestens etwa 70% PEN einen Modul aufweisen kann, der gleich oder höher ist als der von 100% PEN. Da allgemein bekannt ist, dass PET ein Polymer mit einem niedrigeren Modul als PEN ist, ist es besonders unerwartet, dass die mehrschichtigen Filme aus den zwei Polymeren Youngsche Moduln aufweisen sollten, die höher sind als jene, die entweder von PEN oder PET allein erhalten werden. Tabelle 3 und **Fig. 4** veranschaulichen auch, wie sich die Thermofixierung auf die Verbesserung des Moduls eines beliebigen der Filme dieser Erfindung auswirkt.

## BEISPIELE 45–57

[0079] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die lineare Abhängigkeit des Moduls der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Zusammensetzung (%PEN) und dem tatsächlichen Streckverhältnis.

[0080] Es wurden weitere Probekörper aus den Gießbahnen der Beispiele 3–6 hergestellt. Diese wurden auf biaxiale Streckverhältnisse von 3,5 oder höher gestreckt und ihre Module wie vorstehend bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Daten der Beispiele 25–57 wurden zusammengefasst und unter der Annahme, dass der Modul sowohl von der Zusammensetzung (%PEN) als auch vom tatsächlichen Streckverhältnis linear abhängt, wurde ihnen ein mathematisches Modell angepasst.

TABELLE 4

Beispiel Nr.	Gießbahn von Beispiel Nr.	% PEN	Nominales Streckverhältnis	Tatsächliches Streckverhältnis	Modul kpsi (10 <sup>6</sup> 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)

[0081] Das Ergebnis der mathematischen Anpassung ist in den **Fig. 5** und **6** graphisch dargestellt. Es ist sofort erkennbar, dass die Werte gut durch ein lineares Modell wiedergegeben werden. Das Modell liefert auch für einige Grenzfälle vernünftige Werte. So zeigt **Fig. 5**, dass das Modell für reines, auf ein Streckverhältnis von 4,0 biaxial orientiertes PET einen Modul voraussagt, der ungefähr 760 kpsi ( $5,24 \times 10^6$  kPa) beträgt. Dieser Wert ist vergleichbar mit jenem, der bei PET-Filmen beobachtet wird, die durch herkömmliche industrielle Verfahren hergestellt sind. Das Modell sagt auch für reines, auf ein Streckverhältnis von 5,0 biaxial orientiertes PEN einen Modul voraus, der ungefähr 1070 kpsi ( $7,38 \times 10^6$  kPa) beträgt, welcher mit den Werten vergleichbar ist, die bei im Handel erhältlichen PEN-Filmen beobachtet werden. **Fig. 6**, welche einen breiteren Blick desselben Modells darstellt, zeigt, dass die Modulwerte bei einem Streckverhältnis 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. Auch diese Werte lassen sich ganz gut mit jenen vergleichen, die für reine Proben der betreffenden Polymere in ihrem ungestreckten Zustand beobachtet werden.

[0082] Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Annahmen des Modells vernünftig sind und dass auch die Extrapolationen der anderen Linien konstanten Streckverhältnisses in **Fig. 6** signifikant sind. Dies legt nahe, dass der Beitrag der PET-Schichten zum Gesamtmodul der auf Streckverhältnisse von 5,5 gestreckten mehrschichtigen Filme etwas über 1000 kpsi ( $6,9 \times 10^6$  kPa) beträgt. Es muß angemerkt werden, dass ein freistehender einschichtiger Film aus PET durch bekannte industrielle Verfahren gewöhnlich nicht auf so hohe Streckverhältnisse, wie 5,5, in jeder Richtung gestreckt werden kann und dass der Modul eines durch solche Verfahren hergestellten PET-Films Werte über 1000 kpsi ( $6,9 \times 10^6$  kPa) in jeder Richtung nicht erreicht.

[0083] Deshalb lassen die in diesen Beispielen erhaltenen Ergebnisse und der Erfolg des linearen Modells bei der Voraussage der beobachteten Ergebnisse darauf schließen, dass die PET-Schichten innerhalb der mehrschichtigen Filme auf viel höhere Streckverhältnisse streckbar sind, als sie bei herkömmlichen Verfahren erreicht werden können, und Module besitzen, die weit über jenen liegen, die mit herkömmlichen PET-Filmen erreichbar sind. Ein „Beitrag“ der PET-Schicht zum Gesamtmodul des Films von über 1000 kpsi ( $6,9 \times 10^6$  kPa) ist ein besonders überraschendes Ergebnis, ebenso wie es die Streckbarkeit der PET-Schichten auf Streckverhältnisse von 5,5 ist.

## BEISPIELE 58–61

[0084] Die folgenden Beispiele zeigen die Dimensionstabilität der Filme der vorliegenden Erfindung.

[0085] Aus den Gießbahnen 1, 2, 3 und 9 wurden Proben mehrschichtiger Filme hergestellt, indem sie auf einer Laborfilmstreckvorrichtung simultan und gleichmäßig in beide Richtungen gestreckt wurden. Die Bedingungen sind in Tabelle 5 angegeben. Die für jede Gießbahn gewählten Streckverhältnisse lagen beim oder in der Nähe des UBSR für die gewählte Strecktemperatur. Die Filme wurden wie bei den Beispielen 36–40 auf Rahmen thermofixiert. Der CTE, der CHE und die Schrumpfung bei 80°C/3 d wurden an Probekörpern gemes-

sen, die aus der Diagonale geschnitten wurden, um die Effekte der zwei Richtungen zu mitteln. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

TABELLE 5

Beispiel Nr.	Gießbahn Nr.	% PEN	Strecktemperatur (°C)	Biaxiales Streckverhältnis	CTE (ppm/°C)	CHE (ppm/% rel. F.)	Schrumpfung (%)
58	9	PET Kontrollbsp.	100	3,75	17,74	10,05	0,38
59	1	PEN Kontrollbsp.	150	5,00	6,13	9,83	0,15
60	2	80	150	6,00	4,68	9,25	0,20
61	3	71	150	5,50	3,97	9,02	0,21

[0086] Die Ergebnisse spiegeln klar die bekannte Überlegenheit von PEN gegenüber PET in der Dimensionsstabilität wider. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse auch, dass die mehrschichtigen Filme sogar etwas bessere CTE- und CHE-Werte aufweisen als der reine PEN-Film und die Schrumpfungswerte ungefähr denen entsprechen, die man aus einer Interpolation erhalten würde, die auf der Verknüpfung zwischen den Werten der PET- und PEN-Filme basiert.

## BEISPIELE 62–88

[0087] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Auswirkung der Temperatur auf die Streckbarkeit und den Modul.

[0088] Es wurden Streckversuche an Probekörpern aus der Gießbahn von Beispiel 2 durchgeführt, um die Auswirkung der Temperatur auf die Streckbarkeit und den erhaltenen Modul zu bestimmen. Die darauffolgenden Verfahren ähnelten jenen der vorstehenden Beispiele 36–44, außer dass eine um 150°C variierende Temperatur verwendet wurde. Die UBSRs wurden bei Temperaturen von 120 bis 180°C bestimmt. Bei diesen Beispielen wird das UBSR nur als nominelles Streckverhältnis angegeben, um den Aufwand für das Messen der tatsächlichen Streckverhältnisse zu sparen. Bei diesen Beispielen wurde auch solange mit einem Streckverhältnis gearbeitet, bis fünf (anstatt drei) aufeinanderfolgende Probenbrüche verzeichnet wurden. Daher werden die für das UBSR angegebenen Werte gegenüber jenen in den Beispielen 36–44 etwas höher sein.

[0089] Mit der verwendeten Laborstreckvorrichtung konnte ein Höchststreckverhältnis von nur etwas über 6,0 erreicht werden. Es wurde gefunden, dass das UBSR bei Temperaturen von 155 bis 175°C über 6,0 liegt, was sich darin zeigte, dass es keine gebrochenen Probekörper gab, wenn bis zu diesem Verhältnis gestreckt wurde. Deshalb wurde, um den Temperatureffekt umfassender zu beurteilen, auch die etwas weniger streckbare Gießbahn von Beispiel 5 geprüft.

[0090] Der Youngsche Modul jedes auf sein UBSR gestreckten Films wurde durch den Zugversuch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 und in den **Fig. 7–8** dargestellt. Es wurde beobachtet, dass alle Filme auf jeder Oberfläche ein fleckiges oder gebrochenes „schneeweißes“ oder trübes Aussehen aufwiesen.

TABELLE 6

Beispiel Nr.	Gießbahn von Beispiel Nr.	% PEN	Strecktemperatur °C	UBSR	Modul beim UBSR, kpsi (10 <sup>6</sup> 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	nicht streckbar	---
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	---

[0091] **Fig. 7** zeigt, dass das UBSR für den mehrschichtigen Film mit 80% PEN bei einer Temperatur irgendwo zwischen 150 und 180°C ein Maximum erreicht, und am Bereichsende mit der höheren Temperatur scharf abfällt. Es scheint auch, dass das UBSR abrupter abfällt, wenn die Strecktemperatur unter 125°C, was sehr nahe an der Tg von PEN liegt, gesenkt wird. Die Zusammensetzung mit 49% PEN zeigt eine ähnliche Abhängigkeit des UBSR von der Strecktemperatur, obwohl das UBSR bei sehr hohen Temperaturen im Vergleich zu der Zusammensetzung mit 80% PEN allmählicher abfällt.

[0092] Dieser Effekt könnte zum Teil darauf zurückzuführen sein, dass das PET kristallisiert, bevor das Strecken bei diesen hohen Temperaturen beginnt. Im allgemeinen wird der Bereich von 170–180°C als der Temperaturbereich betrachtet, in welchem PET am schnellsten aus dem amorphen Glaszustand kristallisiert. Dadurch, dass in der Zusammensetzung mit 49% PEN insgesamt mehr PET vorhanden ist, könnte es sein, dass die Probe die Zugbeanspruchungen bei den höheren Temperaturen besser ertragen kann. Es ist auch offensichtlich, dass die Zusammensetzung mit 49% PEN bei 165–170°C ein maximales UBSR aufweist.

[0093] Wie in **Fig. 8** gezeigt, steigt der Modul bei dem UBSR für die Zusammensetzung mit 80% PEN mit der Strecktemperatur bis zu dem Punkt, an dem die Gerätegrenzen weitere Messungen unmöglich machen. Der Modul des bei 150°C hergestellten Films lag vor der Thermofixierung über 1000 kpsi ( $6,9 \times 10^6$  kPa) und die Modulkurve als Funktion der Strecktemperatur lässt keine Abflachung erkennen. Die Ergebnisse für die Zusammensetzung mit 49% PEN zeigen jedoch ein Maximum bei einer Strecktemperatur etwas unterhalb der des UBSR-Maximums. Daher liegt der optimale Strecktemperaturbereich für die Zusammensetzung mit 80% PEN

wahrscheinlich auch im Bereich von 150–160°C. Da der Glasübergang von PEN schon bei etwa 120–125°C stattfindet und die Glasübergangstemperatur von PET viel niedriger liegt, ist die Bestimmung einer optimalen Strecktemperatur von 150–160°C für die mehrschichtigen Filme ein überraschendes Ergebnis.

## BEISPIEL 89–103

[0094] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Anwendung des Feedblock-Konzepts bei der Mehrschichtcoextrusion für das PEN/PET-Polymerpaar.

[0095] Es wurden Proben von PEN und PET erhalten und unter Stickstoff getrocknet, PEN bei etwa 177°C und PET bei etwa 149°C. Die verwendeten PEN-Harze wiesen mehrere unterschiedliche Molekulargewichte auf, die aus der Grenzviskosität (IV) bestimmt wurden. Bei dem PET-Harz handelte es sich um Goodyear Traytuf 8000C mit einer IV von 0,80. Für PEN wurde ein 1¾ Zoll-Extruder verwendet und die Extrusionstemperatur betrug etwa 293°C. Für PET wurde ein zweiter 1¾ Zoll (4,4 cm)-Extruder verwendet und die Extrusionstemperatur betrug etwa 282°C.

[0096] Die Harze wurden mittels eines Feedblock-Verfahrens extrudiert. So wurden die Schmelzeströme von den zwei Extrudern über Ansatzrohre mit einem Durchmesser von ¾ Zoll, die auf etwa 293°C bzw. 266°C für PEN und PET gehalten wurden, zu dem Feedblock gefördert. Es wurde ein Baukasten-Feedblock mit einem 29-Schicht-Einsatz für zwei alternierende Komponenten verwendet. Der Feedblock speiste eine typische Polyesterfilmdüse mit einer Düsenöffnungsweite von 12 Zoll (30,5 cm). Der Feedblockausgang war über einen Adapter, dessen Fließkanalprofil allmählich von quadratisch zu rund übergeht, mit dem Düseneinlaß verbunden.

[0097] Der Feedblock, der Adapter und die Düse wurden allesamt auf etwa 282°C gehalten. Das Extrudat wurde auf eine Kühlwalze gegossen, die auf etwa 18°C gehalten wurde, und es wurde das elektrostatische Pinnen angewendet. Der vereinigte Gesamtdurchsatz wurde entweder auf etwa 60 Pfd/h ( $7,5 \times 10^{-3}$  kg/s) oder 90 Pfd/h ( $1,1 \times 10^{-2}$  kg/s) gehalten. Das PEN : PET-Verhältnis wurde von etwa 80 : 20 bis etwa 50 : 50 variiert. Der Feedblock wurde so konfiguriert, dass die äußersten Schichten bei einigen Versuchen PET und bei anderen PEN waren. Die Gießbahndicke wurde über die Kühlwalzengeschwindigkeit auf etwa 12–13 Mil geregelt. Bei einigen Versuchen wurden der 2. und der 28. Schlitz des Feedblocks verschlossen, um einen 25-schichtigen Fluss mit doppelter Dicke der äußersten Schichten zu erzeugen.

[0098] Die Gießfilme wurden vor irgendeiner Streckung auf charakteristische rheologisch begründete Fließfehlermuster untersucht und mit „Gut“, „Geringfügig“ oder „Schlecht“ bewertet. „Gute“ Gießbahnen zeigten keine Fließfehlermuster, „geringfügig fehlerhafte“ Bahnen zeigten kleinere kosmetische Fließfehlermuster und „Schlechte“ Bahnen zeigten signifikante Fließfehlermuster. Tabelle 7 enthält die Bedingungen für die einzelnen Versuche und die Bewertungsergebnisse.

TABELLE 7

Beispiel Nr.	Anzahl der Schichten	PEN IV (dl/g)	Durchsatz Pfd/h ( $10^{-3}$ kg/s)	PEN:PET Verhältnis	Polymer der Außen-schichten	Bewertung der Gießbahn
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

[0099] Diese Ergebnisse zeigen, dass es bei der verwendeten Feedblockkonfiguration notwendig war, ein PEN-Harz mit einer IV unter 0,52 zu verwenden, um mit einem PET-Harz mit einer IV von 0,80 annehmbare mehrschichtige Gießbahnen herzustellen, ungeachtet des auf den Oberflächen verwendeten Polymers. Bei den nachfolgenden Versuchen auf einer kontinuierlichen Folienanlage wurden der gleiche Feedblock und die gleiche Düse verwendet. Da sich die mechanischen Eigenschaften von PEN mit einer IV unterhalb eines Wertes von etwa 0,53 verringern, könnte ein Vergleich der Eigenschaften zwischen den vorherigen und nachfolgenden Beispielen irreführend sein.

## BEISPIELE 104–105

[0100] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Auswirkung der IV auf die Streckbarkeit.

[0101] Die Probekörper für die Streckversuche wurden aus den Gießbahnen von Beispiel 3 (für Beispiel 104) und Beispiel 11 (für Beispiel 105) hergestellt. Diese Gießbahnen wurden ausgewählt, da der einzige wesentliche Unterschied zwischen ihnen die IV der verwendeten Harze war. Die Gießbahn von Beispiel 3 bestand aus PEN mit einer IV von 0,57 und PET mit einer IV von 0,80. Die Gießbahn von Beispiel 11 bestand aus PEN mit einer IV von 0,50 und PET mit einer IV von 0,72. Jede Gießbahn hatte Außenschichten aus PET und bestand aus etwa 70% PEN.

[0102] Für jede Gießbahn wurde das UBSR wie bei den Beispielen 50–76 bei 150°C bestimmt. Bei Beispiel 104 wurde ein UBSR von 5,75 bestimmt. Bei Beispiel 105 wurde ein Wert von 5,25 bis 5,50 erhalten. Somit fördern die Harze mit höherer IV anscheinend den Effekt der höheren Streckbarkeit.

## BEISPIELE 106–111

[0103] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Auswirkung der Gießbahnqualität auf die Streckbarkeit.

[0104] Probekörper für die Streckversuche wurden aus den Gießbahnen von Beispiel 2 (für Beispiel 106) und Beispiel 90 (für Beispiel 107) hergestellt. Diese Gießbahnen wurden gewählt, da der einzige wesentliche Unterschied zwischen ihnen der war, dass die Bahn von Beispiel 2 unter Verwendung der Mehrschicht-Düse hergestellt wurde, während die Bahn von Beispiel 90 unter Verwendung des die Rheologie weniger „verzeihenden“ Mehrschicht-Feedblocks hergestellt wurde. Daher enthielt die Bahn von Beispiel 90 rheologisch begründete Oberflächenfehler, was in ihrer Bahnbewertung mit „Schlecht“ in Tabelle 7 widerspiegelt wird. Jede Gießbahn bestand aus 80% PEN und hatte Außenschichten aus PET. Die bei der Bahn verwendeten Harze wiesen auch ähnliche Ns auf.

[0105] Für jede Gießbahn wurde das UBSR wie in den Beispielen 62–88 bei 150°C bestimmt. Bei Beispiel 106 wurde ein UBSR von 6,00 bestimmt, was die physikalische Grenze der Streckmaschine ist. Bei Beispiel 107 wurde ein Wert von 5,25 erhalten. Somit wirken sich die rheologisch begründeten Fehler anscheinend stark negativ auf die höhere Streckbarkeit der Filme aus.

[0106] Probekörper für die Streckversuche wurden aus den Gießbahnen von Beispiel 91 (für Beispiel 108) und Beispiel 92 (für Beispiel 109) hergestellt. Diese Gießbahnen wurden gewählt, da sie zusammen mit der Gießbahn von Beispiel 90 (Beispiel 107) eine Serie darstellen, bei der die einzigen wesentlichen Unterschiede in den IVs der verwendeten PET-Harze und folglich in der Qualität der Gießbahnoberfläche liegen. Die Gießbahn von Beispiel 90 enthielt PEN mit einer IV von 0,570 und ihre Oberflächenqualität wurde wegen der rheologisch begründeten Fehler mit „Schlecht“ bewertet. Die Gießbahn von Beispiel 91 enthielt PEN mit einer IV von 0,520 und ihre Oberflächenqualität wurde auch mit „Schlecht“ bewertet. Die Gießbahn von Beispiel 92 enthielt PEN mit einer IV von 0,473 und ihre Oberflächenqualität wurde mit „Gut“ bewertet. Jede Gießbahn hatte Außenschichten aus PET und bestand aus etwa 80% PEN.

[0107] Für jede Gießbahn wurde das UBSR wie in den Beispielen 62–88 bei 150°C bestimmt. Bei Beispiel 107 betrug das UBSR 5,25, wie vorstehend angegeben. Bei Beispiel 108 wurde ein Wert von 5,75 erhalten. Bei Beispiel 109 wurde ein Wert von 6,00 (Grenze der Streckmaschine) erhalten. Da die mit den Beispielen 104–105 gezeigte Auswirkung der IV des Harzes UBSRs vorhersagen würde, deren Reihenfolge umgekehrt wäre, wird durch diese Beispiele gezeigt, dass die Oberflächenqualität ein noch wichtigerer Faktor bei der Förderung einer höheren Streckbarkeit der mehrschichtigen Filme ist.

[0108] Probekörper für die Streckversuche wurden aus den Gießbahnen von Beispiel 96 (für Beispiel 110) und Beispiel 99 (für Beispiel 111) hergestellt. Diese Gießbahnen wurden gewählt, da die einzigen wesentlichen Unterschiede zwischen ihnen in den Ns des verwendeten PEN-Harzes und folglich in der Qualität der Gießbahnoberfläche liegen. Zusammen unterscheiden sie sich von der Beispielsreihe 107–109 darin, dass sie 25 alternierende Schichten aufweisen, wobei die äußersten Schichten die doppelte Dicke aufweisen, anstatt 29 alternierende Schichten gleicher Dicke.

[0109] Die Gießbahn von Beispiel 96 enthielt PEN mit einer IV von 0,570 und ihre Oberflächenqualität wurde wegen der im Fließen begründeten Fehler mit „Schlecht“ bewertet. Die Gießbahn von Beispiel 99 enthielt PEN mit einer IV von 0,485 und ihre Oberflächenqualität wurde mit „Gut“ bewertet. Jede Gießbahn hatte Außen-



schichten aus PET und bestand aus etwa 80% PEN.

[0110] Für jede Gießbahn wurde das UBSR wie in den Beispielen 62–88 bei 150°C bestimmt. Bei Beispiel 110 betrug das UBSR 5,50. Bei Beispiel 111 wurde ein Wert von 6,00 (Grenze der Streckmaschine) erhalten. Es wurde klar gezeigt, dass die nachteilige Wirkung auf die Streckbarkeit, die durch die Beispiele 107–109 gezeigt wird, bei diesen Filmen weiter besteht, selbst wenn sie mit Oberflächenschichten doppelter Dicke hergestellt wurden.

[0111] Ferner wurden die Ergebnisse der Beispiele 107 und 110 verglichen. Das höhere UBSR im Falle des Beispiels 110 (5,50 gegenüber 5,25) legt nahe, dass es durch die Bereitstellung doppelt dicker Oberflächenschichten auf den mehrschichtigen Filmen günstige Auswirkung auf die Streckbarkeit gibt, die von zweitrangigem Einfluss ist.

#### BEISPIELE 112–113

[0112] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Auswirkung der IV von PEN auf den Modul.

[0113] Der Modul wurde für die Filme bestimmt, die bei den Beispielen 108 und 109 (Beispiele 112 bzw. 113) bis auf ihre 150°C UBSR gestreckt wurden. Bei Beispiel 112 wurde bei einem biaxialen Streckverhältnis von 5,75 ein Modul von 1000 kpsi ( $6,90 \times 10^6$  kPa) gefunden. Bei Beispiel 113 wurde bei einem biaxialen Streckverhältnis von 6,00 ein Modul von 946 kpsi ( $6,52 \times 10^6$  kPa) gefunden. Anscheinend wirkt sich das PEN-Harz mit einer höheren IV günstig auf die Förderung eines höheren Moduls aus, wobei in diesem Fall sogar ein Nachteil in der Streckbarkeit überwunden wird.

#### BEISPIELE 114–117

[0114] Die folgenden Beispiele zeigen die Auswirkung der Wahl des Oberflächenpolymers und des Kristallinitätsgrades von PET auf die Klarheit und die Reibungseigenschaften mehrschichtiger PEN/PET-Filme. Die Beispiele veranschaulichen auch das Verhalten von Filmen, bei welchen die PET-Schichten „eingeschlossen“ sind.

[0115] Die Probekörper für die Beispiele 114–117 wurden aus den Gießbahnen der Beispiele 1 (Einzelschicht PEN), 3 (71% PEN mit PET als „Oberflächen“polymer), 18 (71% PEN mit PEN als „Oberflächen“polymer) bzw. 9 (Einzelschicht PET) hergestellt. Die ersten drei Probekörper wurden unter ähnlichen Bedingungen wie die Beispiele 25–35, auf biaxiale Streckverhältnisse von 5,0 bei einer Strecktemperatur von 150°C, gestreckt. Die vierte, bei der es sich um reines PET handelte, wurde bei 60°C in eine Streckvorrichtung eingesetzt und bei 100°C auf einen biaxiales Streckverhältnis von 4,0 gestreckt. Die Beispiele 114 (PEN), 116 (71% PEN mit PEN als „Oberflächen“polymer) und 117 (PET) ergaben jeweils optisch klare, ungetrübte Filme, während Beispiel 115 (71% PEN mit PET als „Oberflächen“polymer) Filme mit einer fleckigen Trübung wie bei den Beispielen 62–88 ergab. Die mehrschichtigen Filme, auch die als „klar“ bezeichneten, wiesen ein leicht schillerndes Aussehen auf, was höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass die Dicke der einzelnen Schichten der gestreckten Filme in der Nähe der Wellenlängen von sichtbarem Licht liegt.

[0116] Es wurde auch beobachtet, dass die Probekörper von Beispiel 115 rutschig waren, wenn sie zusammengefalteten und gegeneinander gerieben wurden. Dagegen „kleben“ die PEN- und PET-Filme (Beispiele 114 und 117) hartnäckig „zusammen“ und sind beim Reiben schwer zu verschieben. Überraschenderweise zeigte der mehrschichtige Film mit den PEN-Außenschichten (Beispiel 116) ein Reibungsverhalten, das zwischen diesen zwei Extremen lag.

[0117] Ohne durch irgendeine Theorie gebunden sein zu wollen, wird angenommen, dass im Falle der mehrschichtigen Filme die zum Strecken des PEN erforderliche höhere Temperatur von 150 °C die PET-Schichten während des Vorwärmens vor Beginn des Streckens zum Kristallisieren bringt. Im Falle der Filme mit PET-Außenschichten wird angenommen, dass die kristallisierten PET-Oberflächenschichten während des Streckschrittes aufbrechen und „Inseln“ von fleckiger Trübung auf dem gestreckten Film zurücklassen. Überraschenderweise wird keine Fleckigkeit oder Trübheit beobachtet, wenn für die Außenschichten PEN verwendet wird. Es wird angenommen, dass die PET-Schichten noch während des Vorwärmens kristallisieren, dass sich das PET im kristallinen Zustand aber dehnt, ohne zu brechen, wenn es zwischen den PEN-Schichten eingeschlossen ist.

#### BEISPIELE 118–121

[0118] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Auswirkung des Oberflächenpolymers auf die Streckbarkeit und den Modul.

[0119] Die Probekörper für die Streckversuche wurden aus den Gießbahnen von Beispiel 99 (für die Beispiele 118 und 120) und Beispiel 103 (für die Beispiele 119 und 121) hergestellt. Diese Gießbahnen wurden angesichts des Faktors gewählt, dass der einzige wesentliche Unterschied zwischen ihnen die Identität des Poly-

mers in den zwei äußeren Oberflächenschichten war. Die Gießbahn von Beispiel 99 wies 25 Schichten auf, wobei PET beide Außen- oder Oberflächenschichten bildete, während die Gießbahn von Beispiel 103 25 Schichten aufwies, wobei PEN beide Außenschichten bildete. Die Probekörper bestanden jeweils aus etwa 80% PEN.

[0120] Für jede Gießbahn wurde das UBSR, wie in den Beispielen 62–88 beschrieben, sowohl bei 150 als auch bei 145°C bestimmt. Die Beispiele bei 145°C wurden durchgeführt, um einen Unterschied in der Streckbarkeit sichtbar werden zu lassen, da sich erwies, dass bei 150 °C beide bis zur Gerätegrenze streckbar waren. Für die Filme, die bei 150°C bis zum gleichen nominellen Streckverhältnis gestreckt wurden, wurde anhand der Verschiebung von Farbmarkierungen das tatsächliche Streckverhältnis bestimmt. Es wurde auch der Modul bestimmt. Bei beiden sind Werte angegeben, die über die MR und QR gemittelt sind. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt.

TABELLE 8

Beispiel Nr.	Gießbahn von Bsp.-Nr.	„Außen“-polymer	Strecktemperatur (°C)	UBSR	Tatsächliches Streckverhältnis	Modul kpsi (10 <sup>6</sup> 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)

[0121] Diese Ergebnisse zeigen, dass die Streckunterschiede zwischen ansonsten identischen Gießbahnen, die allein auf die Wahl des Oberflächenschichtpolymers zurückzuführen sind, gering sind. PEN-Oberflächenschichten fördern anscheinend in geringem Maße eine höhere Streckbarkeit, eine gleichmäßigere Streckung (d. h. ein tatsächliches Streckverhältnis, das dichter am nominellen Wert liegt) und einen etwas höheren Modul. Wie in den Beispielen 114–117, waren die Filme mit PEN-Außenschichten auch klar, während die Filme mit PET-Oberflächen unregelmäßige Flecke von schneeweißer Trübung aufwiesen.

[0122] Die Platzierung des PET mit niedrigerer Tg in den Oberflächenschichten bedeutet einige praktische Veränderungen für ein kontinuierliches Verfahren, insbesondere bei einer Längsstreckmaschine oder Rahmenspannmaschine, wo der Film über seine Breite oder an den Rändern durch Metallteile, die auf eine Temperatur erwärmt sind, die zum Strecken des PEN mit der höheren Tg ausreichend hoch ist, in Kontakt gebracht wird. Da die Ergebnisse keinen Nachteil darin zeigen, das PET in die Oberflächenschichten zu plazieren, wurden bei allen nachfolgenden Beispielen Konstruktionen „mit PEN-Oberflächen“ verwendet.

## BEISPIELE 122–124

[0123] Die folgenden Beispiele zeigen die Herstellung des erfindungsgemäßen Films auf kontinuierliche Art und Weise auf einer Folienanlage.

[0124] Es wurde ein PEN-Harz mit einer IV von 0,50 hergestellt und bei etwa 149 °C getrocknet. Es wurde ein PET-Harz bezogen (Goodyear Traytuf 8000C), welches eine IV von 0,80 aufwies, und bei etwa 135°C getrocknet. Das PEN wurde auf einem 2½ Zoll-Einschneckenextruder bei einer Temperatur von etwa 293°C extrudiert, wobei die Extrudernachfolge im PEN-Schmelzekanal auf etwa 282°C gehalten wurde. Das PET wurde auf einem 1¾ Zoll-Einschneckenextruder bei einer Temperatur von etwa 277°C extrudiert, wobei die Extrudernachfolge im PET-Schmelzekanal auf etwa 266°C gehalten wurde. Zur Steuerung des Extrudatflusses wurden Zahnradpumpen verwendet. Beide Schmelzeströme wurden mit Kerzenfiltern, die auf 40 µm ausgelegt waren, gefiltert und es wurden beheizte, isolierte Ansatzrohre mit einem Durchmesser von ¾ Zoll verwendet, um die Polymerschmelzen zum Feedblock zu fördern.

[0125] Es wurde der gleiche Feedblock-Einsatz verwendet wie bei den Beispielen 89–103 und wurde wie vorstehend verschlossen, um einen 25-schichtigen Aufbau zu erhalten, dessen äußerste Schichten die doppelte Dicke aufwiesen. Der Feedblock wurde so gespeist, dass das PEN als äußerste Schichten eingebracht würde. Das PEN : PET-Verhältnis betrug 80 : 20 Gewichtsteile und der Gesamtdurchsatz betrug etwa 130 Pfd/h. Es wurde die gleiche 12 Zoll weite Filmdüse wie in den Beispielen 89–103 verwendet. Auch das elektrostatische Pinnen wurde angewendet. Der Feedblock wurde auf einer Temperatur von etwa 282°C gehalten und die Düse wurde auf einer Temperatur von etwa 288°C gehalten. Die Gießwalze wurde auf einer Temperatur von etwa 52°C gehalten. Die Gießwalzengeschwindigkeit wurde so eingestellt, dass eine Gießbahndicke von 12 bis 13 Mil bereitgestellt wurde.

[0126] Unter Verwendung einer „Längsstreckmaschine“ wurde die Gießbahn in Maschinenrichtung zwischen

Walzen, die mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten betrieben wurden, gestreckt. Die langsameren Walzen wurden auf etwa 138°C gehalten und die nachfolgenden Spannrollen wurden auf etwa 143°C gehalten. Das nominelle Streckverhältnis, das anhand der Differenz in den Geschwindigkeiten der Umlenkrollen bestimmt wurde, betrug in diesem Schritt 1,30. Die schnelleren (Kühl)walzen wurden auf etwa 24°C gehalten.

[0127] Anschließend wurde der Film unter Verwendung einer Rahmenspannmaschine, auf der eine simultane biaxiale Streckung möglich ist, sowohl in Maschinen- als auch in Querrichtung gestreckt. Die Vorwärm- und Streckzone des Ofens der Rahmenspannmaschinen wurden beide auf etwa 163°C gehalten. Die Vorwärmzone war 9,8 Fuß (3,0 m) lang, womit die Verweilzeit in der Vorwärmzone unter diesen Bedingungen etwa 18 s betrug. Der Film wurde nominell (was anhand der Klemmenverschiebung gemessen wurde) auf Streckverhältnisse von 4,40 und 4,89 in Maschinen- bzw. Querrichtung weiter gestreckt. Die Streckzone war 8,2 Fuß (2,5 m) lang, womit die Verweilzeit in der Streckzone unter diesen Bedingungen etwa 6 s betrug.

[0128] Der Film wurde in der Rahmenspannmaschine im gespannten Zustand thermofixiert. Die zwei Thermofixierungszonen der Rahmenspannmaschine wurden auf etwa 216 und 199°C gehalten. Bevor der Film aus den Klemmen der Rahmenspannmaschine freigegeben wurde, wurde er in einer auf etwa 54°C gehaltenen Kühlzone abgekühlt. Um die tatsächlichen Streckverhältnisse in der Mitte der Filmbahn zu bestimmen, wurden Farbmarkierungen auf der Gießbahn gezogen. Die Endstreckverhältnisse betrugen 5,81 und 5,50 in Maschinen- bzw. Querrichtung. Der Film war überraschenderweise etwas trüb, trotzdem er PEN-Außenschichten aufwies. Anstatt schwach und gleichmäßig über seine gesamte Oberfläche zu schimmern, wie es bei fast allen Probekörpern von mehrschichtigen Filmen der Laborstreckvorrichtung beobachtet wurde, wies der Film dieses Beispiels außerdem leicht gefärbte, in Maschinenrichtung verlaufende Streifen auf, die wahrscheinlich auf kleinere Dicken- und/oder Orientierungsunterschiede quer zur Bahn zurückzuführen sind. Die physikalischen Eigenschaften des Films von Beispiel 122 sind in Tabelle 9 aufgeführt.

[0129] Bei Beispiel 123 wurde die schnelle Walze der Längsstreckmaschine so eingestellt, dass ein Streckverhältnis von 1,34 bereitgestellt wurde. Die nominellen Streckverhältnisse der Rahmenspannmaschine in Maschinen- und Querrichtung betrugen 4,40 bzw. 5,12. Alle anderen Bedingungen waren unverändert. Die Streckverhältnisse des fertigen Films, die anhand der Verschiebung von Farbmarkierungen gemessen wurden, betrugen 5,99 und 5,95 in Maschinen- bzw. Querrichtung. Dieser Film war ebenso trüb und wies Farbstreifen auf. Die physikalischen Eigenschaften des Films sind in Tabelle 9 aufgeführt.

[0130] Bei Beispiel 124 wurden die Temperaturen in der simultan-biaxial arbeitenden Rahmenspannmaschine geändert. Die anderen Bedingungen waren wie zuvor. Bei Vorwärm- und Strecktemperaturen in der Rahmenspannmaschine von 168°C bzw. 149°C wurden Streckverhältnisse von 6,14 und 6,11 in Maschinen- bzw. Querrichtung gemessen. Dieser Film war weniger trüb als die zwei vorstehend beschriebenen. Die physikalischen Eigenschaften des Films sind in Tabelle 9 aufgeführt.

TABELLE 9

Beispiel Nr.		122	123	124
Streckverhältnis in der Längsstreckmaschine		1,30	1,34	1,34
Vorwärmtemperatur in der Rahmenspannmaschine	°C	163	163	168
Strecktemperatur in der Rahmenspannmaschine	°C	163	163	149
MR-Streckverhältnis in der Rahmenspannmaschine		4,40	4,40	4,40
QR-Streckverhältnis in der Rahmenspannmaschine		4,89	5,12	5,12
Filmdicke	Mil	0,363	0,340	0,306
Tatsächliches Streckverhältnis (MR)		5,81	5,99	6,14
Tatsächliches Streckverhältnis (QR)		5,50	5,95	6,11
Grünmodul (MR)	kpsi (10 <sup>6</sup> kPa)	890 (6,14)	792	760
Grünmodul (QR)	kpsi (10 <sup>6</sup> kPa)	906 (6,25)	925	898
Modul (MR)	kpsi (10 <sup>6</sup> kPa)	966 (6,66)	1015	962
Modul (QR)	kpsi (10 <sup>6</sup> kPa)	1019 (7,03)	995	1078
CTE (MR)	(ppm/°C)	15,91	10,38	15,28
CTE (QR)	(ppm/°C)	11,53	10,25	10,53
CHE (MR)	(ppm/% rel. F.)	11,03	9,53	8,78
CHE (QR)	(ppm/% rel. F.)	8,82	8,67	7,43
65 °C / 72 h Schrumpfung (MR)	(%)	0,16	0,16	0,13
65 °C / 72 h Schrumpfung (QR)	(%)	0,18	0,17	0,17
150 °C / 15 min Schrumpfung (MR)	(%)	2,34	2,60	1,65
150 °C / 15 min Schrumpfung (QR)	(%)	2,84	2,92	2,35
Aussehen		Trüb	Trüb	Weniger Trüb

[0131] Diese Ergebnisse zeigen, dass es durch das beschriebene Verfahren möglich ist, den Film der vorliegenden Erfindung auf kontinuierliche Weise auf einer Folienanlage herzustellen. Die Modulwerte, die niedriger sind als die bei Beispiel 37, und die CTE-Werte, die höher sind als die bei Beispiel 60, verdeutlichen jedoch, dass die bei diesen drei Beispielen beschriebenen Bedingungen nicht die optimalen Bedingungen sind und der Fachmann ernsthaft erwarten kann, diese Eigenschaften durch eine entsprechende Einstellung der Verarbeitungsbedingungen zu verbessern.

#### BEISPIEL 125 UND VERGLEICHBSBEISPIELE 1-3

[0132] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Auswirkung der Temperaturen in der Längsstreckmaschine und der Rahmenspannmaschine auf die Verarbeitbarkeit der Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung.

[0133] Bei Beispiel 125 wurde die Längsstreckmaschine so gefahren, dass die beheizten Walzen auf etwa 149 und 154°C gehalten wurden. Bei diesen Bedingungen neigte die Bahn dazu, einen Durchhang zu entwickeln, der nur durch Erhöhung des Streckverhältnisses auf 1,6 oder mehr abgestellt werden konnte. Deshalb konnte der Film unter diesen Bedingungen nicht erfolgreich auf die geringeren Streckverhältnisse in Maschinenrichtung der früheren Beispiele gestreckt werden, sondern konnte in Maschinenrichtung nur auf höhere

Streckverhältnisse gestreckt werden.

[0134] Bei Vergleichsbeispiel 1 wurden die Walzentemperaturen in der Längsstreckmaschine weiter auf etwa 160–166°C erhöht. Bei diesen Bedingungen begann die Bahn auf den Walzen zu kleben und es konnte kein gestreckter Film hergestellt werden.

[0135] Bei Vergleichsbeispiel 2 wurden die Temperaturen der Vorwärm- und Streckzone der Rahmenspannmaschine auf etwa 177°C gehalten. Bei diesen Bedingungen wurde die Bahn durch die turbulente Luft in der Rahmenspannmaschine weggeblasen und konnte nicht gestreckt werden.

[0136] Bei Vergleichsbeispiel 3 wurden die Temperaturen der Vorwärm- und Streckzone der Rahmenspannmaschine auf etwa 149°C gehalten. Wenn versucht wurde, die Bahn auf ähnliche Streckverhältnisse wie in den vorstehenden Beispielen zu strecken, neigte sie bei diesen Bedingungen dazu, aus den Klemmen in der Rahmenspannmaschine auszureißen, und konnte nicht erfolgreich gestreckt werden.

#### BEISPIELE 126–134

[0137] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Auswirkung der Prozessparameter auf die Wärmeschrumpfung der Filme.

[0138] Es wurde eine Serie von Beispielen in Form einer Versuchsplanung hergestellt, um nach Bedingungen zu suchen, bei welchen die irreversible Wärmeschrumpfung verringert werden könnte. Die Bedingungen waren die gleichen, wie bei dem vorstehenden Beispiel 122, mit den folgenden Ausnahmen: Das PET-Harz wurde bei etwa 132°C getrocknet. Der Gesamtdurchsatz betrug etwa 100 Pfd/h ( $1,26 \times 10^{-2}$  kg/s) bei 80 Gew.-% PEN. Der Feedblock wurde auf etwa 282°C und die Düse auf etwa 288°C gehalten. Die Temperatur der Heizwalzen auf der Längsstreckmaschine wurde so reguliert, dass ihre Wirksamkeit beim Erwärmen der Bahn verbessert wurde, und wurde für die langsameren Walzen auf etwa 118°C und für die Spannrollen auf 124°C eingestellt. Das Streckverhältnis in Maschinenrichtung in der Längsstreckmaschine wurde auf 1,35 eingestellt. Die Streckverhältnisse in der Streckzone der Rahmenspannmaschine, die anhand des Klemmenabstandes bestimmt wurden, betrugen 4,40 in Maschinenrichtung und 4,62 in Querrichtung.

[0139] Bei diesen Beispielen wurden 3 Prozessparameter variiert: (1) die Temperatur der ersten Thermofixierzone ( $T_{HS1}$ , engt. Heat-set); (2) die Temperatur der zweiten Thermofixierzone ( $T_{HS2}$ ); und (3) das Ausmaß der Relaxation, die in Querrichtung durch Regulierung der Führungsschienen der Rahmenspannmaschine zugelassen wird.

[0140] Die Bauweise der Rahmenspannmaschine läßt zu, dass sich der Abstand der Führungsschienen zwischen dem Ausgang der Streckzone und dem Ausgang der Rahmenspannmaschine verengt. Die Führungsschienen wurden so eingestellt, dass sich das Streckverhältnis des Films beim Durchqueren der Thermofixierzonen kontinuierlich verringerte. Der „Relaxations“ parameter wird als Streckverhältnis in Querrichtung, das anhand des Klemmenabstandes bestimmt wird, bezogen auf die Positionen am Eingang und Ausgang der Rahmenspannmaschine ausgedrückt ( $SR_{REL}$ , Stretch Ratio<sub>Relaxation</sub>). Daher drücken sich geringe Relaxationswerte in  $SR_{REL}$ -Werten aus, die näher an 4,62 (höhere Werte) liegen.

[0141] Es wurde eine  $2^3$  Faktorenversuchsplan mit Mittelpunkt durchgeführt. Die unteren und die oberen Werte für die drei Prozessparameter waren folgende:  $T_{HS1}$ : 193 und 216°C;  $T_{HS2}$ : 193 und 216°C;  $SR_{REL}$ : 4,49 und 4,23. Der Mittelpunkt hatte für die drei Parameter die Werte 204°C, 204°C bzw. 4,36.

[0142] Alle Filme waren etwa 0,35 Mil dick. Der „Grün“modul wurde mittels Zugversuch bestimmt. Die irreversible Wärmeschrumpfung wurde unter Verwendung des vorstehend beschriebenen Versuches bei 150°C/15 min bestimmt. Diese Messungen wurden jeweils sowohl in Maschinen- als auch Querrichtung durchgeführt. Die Trübung wurde auch gemessen. Jeder angegebene Wert ist der Mittelwert aus zwei Versuchen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgeführt.

TABELLE 10

Bsp. Nr.	T <sub>HS1</sub> °C	T <sub>HS2</sub> °C	SR <sub>REL</sub>	Grünmodul MR kpsi (10 <sup>6</sup> kPa)	Grünmodul QR kpsi (10 <sup>6</sup> kPa)	150 °C / 15 min Schrumpfg. MR, %	150 °C / 15 min Schrumpfg. QR, %	Trübung %
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 <sup>1</sup>	8,90
134	193	193	4,23	739 (5,10)	767 (5,29)	2,65	0,35	14,80

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

[0143] Die statistische Standardanalyse des Versuchsplanes ließ erkennen, dass die gemessenen Filmeigenschaften, die in statistisch signifikantem Maße durch die Änderungen der Prozessbedingungen beeinflusst wurden, in der Reihenfolge abnehmender Signifikanz die Schrumpfung in Querrichtung, die Schrumpfung in Maschinenrichtung und der Modul in Querrichtung waren. Die Schwankungen bei der Trübung und dem Modul in Maschinenrichtung waren statistisch nicht signifikant.

[0144] Die Auswirkungen der Temperatur der Thermofixierzone 1 („A“), der Temperatur der Thermofixierzone 2 („B“) und der Relaxation („C“) auf die Schrumpfung in Maschinenrichtung waren allesamt statistisch signifikant, ebenso die gegenseitige Beeinflussung von („AB“) und („BC“). Die gegenseitige Beeinflussung von („AC“) ist kaum signifikant.

[0145] Die Auswirkungen von „A“ und „B“ auf die Schrumpfung in Maschinenrichtung waren statistisch signifikant, ebenso die gegenseitige Beeinflussung von „AB“. Die Auswirkung von „C“ war statistisch nicht signifikant.

[0146] Die Auswirkungen von „A“ und „C“ auf den Modul in Querrichtung waren statistisch sehr signifikant, während die Auswirkung von „B“ kaum signifikant war. Keine der gegenseitigen Beeinflussungen war signifikant.

[0147] Daraus ist zu ersehen, dass der höchste Relaxationswert zu einer allgemeinen Verbesserung bezüglich der Schrumpfung in Querrichtung führt und durch Einstellung der Thermofixiertemperaturen ein genauerer gewünschter Wert für die Schrumpfung erreicht werden kann. Es kann auch eine Nullschrumpfung in Querrichtung erreicht werden. Was die Schrumpfung in Maschinenrichtung betrifft, so führt eine höhere Temperatur in der Thermofixierzone 2 zu einer allgemeinen Verbesserung, während die Temperatur in der Thermofixierzone 1 ein Mittel zur zusätzlichen Steuerung ist. Es überrascht nicht, dass der Modul in Querrichtung am meisten von einem geringen Relaxationswert profitiert, aber auch eine geringe Temperatur in der Thermofixierzone 1 ist förderlich.

[0148] Somit wurde gefunden, dass in dem untersuchten Bereich mit der Kombination aus geringer Temperatur in der Thermofixierzone 1, hoher Temperatur in der Thermofixierzone 2 und hoher Relaxation die Schrumpfung in beiden Richtungen insgesamt am besten beherrscht werden kann, wobei der Modul in Querrichtung etwas abfällt, es aber keine statistisch signifikanten nachteiligen Auswirkungen auf alle anderen gemessenen Eigenschaften gibt.

#### BEISPIELE 135–137

[0149] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Oberflächenrauigkeit der Filme aus dem kontinuierlichen Verfahren mit PEN in den äußersten Schichten.

[0150] Bei der Untersuchung hat sich gezeigt, dass alle Filme der Beispiele 122–124 sehr leicht rutschten, wenn sie auf sich selbst umgelegt wurden, trotzdem sie in den äußersten Schichten PEN anstatt PET aufwiesen. Dies war ein sehr unerwartetes Ergebnis, da es bei dem im Labor hergestellten Film von Beispiel 116 nicht beobachtet worden war und da die betreffenden Filme keine der teilchenförmigen „Gleitmittel“ enthielten, wie sie gewöhnlich auf dem Fachgebiet der Polyesterfilmherstellung verwendet werden, um ihnen „Gleit“reibungs-

eigenschaften zu verleihen. Aus diesem Grund wurden Messungen der Oberflächenrauigkeit sowohl durch Interferometrie als auch das Rodenstock-Verfahren durchgeführt. Es wurden auch die statistischen und dynamischen Reibungskoeffizienten bestimmt. Diese Messungen sind bei den Beispielen 135–137 in Tabelle 11 zusammengefaßt.

## BEISPIELE 138–141

[0151] Die folgenden Beispiele veranschaulichen den Unterschied in der Oberflächenrauigkeit und dem Reibungsverhalten zwischen den auf der Folienanlage hergestellten Filmen und den im Labor hergestellten Filmen.

[0152] Für den Vergleich mit den Beispielen 135–137 wurden die Probekörper für die Streckung im Labor aus den Gießbahnen von Beispiel 1 (PEN), Beispiel 103 (78% PEN mit PEN-Außenschichten) und Beispiel 99 (80% PEN mit PET-Außenschichten) hergestellt. Die Probekörper wurden unter den bei den Beispielen 25–35 angegebenen Bedingungen auf biaxiale Streckverhältnisse von 5,5, 6,0 bzw. 6,0 gestreckt, wodurch die Beispiele 138–140 erhalten wurden.

[0153] Ein zusätzlicher Probekörper aus der Gießbahn von Beispiel 103 wurde durch ein Verfahren gestreckt, das die Folienanlagenbedingungen der Beispiele 122–124 genauer nachstellen sollte. Nach dem üblichen Vorwärmen bei 150°C für 45 s wurde der Probekörper mit einer Geschwindigkeit von 100%/s und bei einer Temperatur von 150°C nur in Maschinenrichtung auf ein Streckverhältnis von 1,364 gestreckt. Dann wurde der Probekörper sofort simultan in beide Richtungen weiter gestreckt, auf ein Streckverhältnis in Querrichtung von 6,00 und ein Gesamtstreckverhältnis in Maschinenrichtung (bezogen auf die ursprüngliche Länge im ungestreckten Zustand) von 6,00. Dies erforderte in diesem Schritt eine weitere Streckung in Maschinenrichtung von 6,00/1,364 oder 4,40. Die Geschwindigkeit der Streckung in Querrichtung betrug 100%/s und die Geschwindigkeit der Streckung in Maschinenrichtung wurde so eingestellt, dass die Streckung in beiden Richtungen gleichzeitig beendet wurde. Es gab keine Unterbrechung zwischen dem Ende der nur in Maschinenrichtung ausgeführten Streckung und dem Beginn des Schrittes der simultanen Streckung. Dieser Film ist Beispiel 141.

[0154] Es wurden die gleichen Analysen wie für die Beispiele 135–137 durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle 11 dargestellt. In den Spalten mit den Interferometrie- und Rodenstockwerten stehen die zwei Zahlen für die zwei Seiten jedes Filmprobekörpers.

TABELLE 11

Bsp. Nr.	Streckverfahren	% PEN	Außen-schicht-polymer	Interfero-metrie Ra (nm)	Interfero-metrie Rq (nm)	Roden-stock Ra (nm)	Roden-stock Rq (nm)	Stati-scher COF	Dyna-mischer COF
135	Folienanlage	80	PEN	12,83 13,88	21,87 20,26	47 40	79 71	0,66	0,38
136	Folienanlage	80	PEN	9,06 11,51	10,47 17,93	39 34	63 57	0,80	0,48
137	Folienanlage	80	PEN	19,50 21,26	27,11 31,44	53 65	95 112	0,61	0,44
138	Laborstreck-vorrichtung	PEN Kon-troll-bsp.	PEN	3,29 6,31	3,92 7,72	8 9	10 14	3,20	außer-halb des Meßbe-reiches
139	Laborstreck-vorrichtung	78	PEN	3,49 5,53	4,74 6,75	18 16	30 21	1,92	0,88
140	Laborstreck-vorrichtung	80	PET	außerhalb des Meß- bereiches	außerhalb des Meß- bereiches	134 194	234 359	0,35	0,29
141	Laborstreck-vorrichtung/ Anlagen-simulation	78	PEN	3,79 4,98	4,84 8,91	14 15	18 21	1,11	0,70

[0155] Die in Tabelle 11 veranschaulichten Ergebnisse zeigen klar, dass es einen unerwarteten Unterschied

in der Oberflächenrauigkeit und dem Reibungsverhalten zwischen den auf der Folienanlage hergestellten Filmen und den im Labor hergestellten Filmen gibt.

[0156] Das PEN-Kontrollbeispiel (Beispiel 138) ist, wie es für einen Polyesterfilm, der kein zusätzliches Gleitmittel enthält, zu erwarten war, ganz glatt und weist außergewöhnlich hohe Reibungskoeffizienten auf. Der mit PEN-Oberflächen versehene mehrschichtige Film, der im Labor hergestellt wurde (Beispiel 139), ist fast genauso glatt. Der Unterschied zwischen dem im Labor hergestellten Film und dem PEN-Kontrollbeispiel ist am deutlichsten an den Bodenstock-Zahlen zu sehen, die nicht so empfindlich auf eine großflächige Wölbung der Probekörperoberfläche reagieren, wie die Interferometriewerte bei derartig geringen Oberflächenrauigkeitsgraden. Die Reibungskoeffizienten sind auch etwas geringer, obgleich immer noch hoch. Im Gegensatz dazu zeigt der mit PET-Oberflächen versehene mehrschichtige Film, der im Labor hergestellt wurde (Beispiel 140), wie es aufgrund seines schneeweißen oder trüben Aussehens zu erwarten war, eine außergewöhnlich hohe Oberflächenrauigkeit und entsprechend niedrige Reibungskoeffizienten.

[0157] Überraschenderweise zeigen die mit PEN-Oberflächen versehenen mehrschichtigen Filme, die auf der Folienanlage hergestellt wurden (Beispiele 135–137), deutlich eine Oberflächenrauigkeit und Reibungseigenschaften, die zwischen den Laborfilmen ähnlicher Zusammensetzung und den Laborfilmen mit PET-Oberflächen liegen. Die Streckbedingungen von Beispiel 141 simulieren die Folienanlagenbedingungen genauer, aber seine Oberflächen- und Reibungseigenschaften gleichen eher jenen des anderen im Labor hergestellten Films (Beispiel 139) als der Beispiele von der Folienanlage.

[0158] Diese Unterschiede sind in den **Fig. 9–11**, welche eine 3-dimensionale graphische Darstellung der Interferometriedaten der Beispiele 135–139 bzw. 141 zeigen, deutlicher zu erkennen. Diese Figuren lassen qualitativ erkennen, dass der PEN-Kontrollfilm von Beispiel 138 und **Fig. 12** klar der glatteste ist, gefolgt von den Laborfilmen mit PEN-Oberflächen der Beispiele 139 und 141 und den **Fig. 13 und 14**, welche einander sehr ähneln. Die Folienanlagenfilme der Beispiele 135–137 und den **Fig. 9–11** sind bedeutend rauer und ähneln einander qualitativ auch. Der Film mit PET-Oberflächen von Beispiel 140 ist schließlich zu rau, um mittels Interferometrie vermessen zu werden.

#### BEISPIEL 142

[0159] Das folgende Beispiel veranschaulicht die Auswirkung des Gießens auf die Oberflächenrauigkeit.

[0160] Etwas von der Gießbahn aus der Folienanlage, die unter den bei Beispiel 122 dargestellten Bedingungen hergestellt wurde, wurde vor den in der Anlage ausgeführten Streckschritten gewonnen und zurückbehalten. Um zu bestimmen, ob die in den fertigen Filmen beobachtete ungewöhnliche Oberflächenrauigkeit schon bei der Gießbahn vorhanden war, wurde ein Probekörper mittels Interferometrie analysiert. Der Ra- und der Rq-Wert betrugen 4,49 nm und 5,50 nm auf einer Seite und 4,89 nm und 6,52 nm auf der anderen Seite. Es wurde geschlußfolgert, dass die hohe Oberflächenrauigkeit nicht dem Filmgießprozess zuschreibbar ist.

#### BEISPIELE 143–146

[0161] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Auswirkung der Längsorientierung auf die Oberflächenrauigkeit.

[0162] Um zu bestätigen, dass die Oberflächenrauigkeit nicht direkt durch den Längsorientierungsprozess verursacht wurde, wurden Rodenstock-Oberflächenrauigkeitsmessungen an einem Probekörper eines Films, der nach der Gießwalze ohne die geringste Streckung aufgewickelt wurde, und drei Probekörpern eines Films, der nach der Längsstreckmaschine ohne Streckung in der Rahmenspannmaschine gewonnen wurde, durchgeführt. Ansonsten wurden die Anlagenbedingungen der Beispiele 126–134 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 dargestellt:

TABELLE 12

Bsp. Nr.	T <sub>Lo</sub> (°C)	SR <sub>Lo</sub>	Rodenstock Ra (nm)
143	kein	kein	19
144	116	1,34	18
145	121	1,34	15
146	138	1,34	15

[0163] Da die längsorientierten Filme (Beispiele 144–146) alle glatter sind als die Gießbahn (Beispiel 143), wird bestätigt, dass das Aufrauen des Films in der Rahmenspannmaschine stattfindet und nicht mit der Rau-



higkeit der längsorientierten Bahn in Zusammenhang steht.

## BEISPIELE 147–148

[0164] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Auswirkung der Thermofixierung auf die Oberflächenrauigkeit.

[0165] In den vorstehenden Beispielen wurde keiner der Laborfilme, deren Oberflächenrauigkeit untersucht wurde, thermofixiert. Um die Möglichkeit zu prüfen, dass die unerwartete Oberflächenrauigkeit der Folienanlagenfilme der Beispiele 135–137 durch den Thermofixierschritt verursacht wird, wurden aus der von dem Folienanlagenbeispiel 122 zurückbehaltenen Gießbahn noch zwei Probekörper für die Laborstreckung hergestellt. Die simultanen biaxialen Streckversuche wurden unter ähnlichen Bedingungen wie bei den Beispielen 25–35 auf ein biaxiales Streckverhältnis von 5,75 durchgeführt. Eine Filmprobe (Beispiel 147) wurde so geprüft, wie sie hergestellt worden war. Die andere (Beispiel 148) wurde unter Verwendung der Thermofixierbedingungen der Beispiele 39–40 auf einem Rahmen thermofixiert und anschließend wurde die Oberflächenrauigkeit und der COF geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt.

TABELLE 13

Bsp. Nr.	Thermofixierung ?	Interferometrie Ra (nm)	Interferometrie Rq (nm)	Rodenstock Ra (nm)	Rodenstock Rq (nm)	Statischer COF	Dynamischer COF
147	Nein	3,18	4,04	16	22	4,04	Außerhalb des Meßbereiches
		4,28	5,23	18	26		
148	Ja	2,65	3,55	11	15	3,15	Außerhalb des Meßbereiches
		2,80	3,95	12	30		

[0166] Wie die Werte zeigen, hat die Thermofixierung keine aufrauende Wirkung auf den Film und könnte sogar ein wenig für die Verringerung der Oberflächenrauigkeit verantwortlich sein.

[0167] Angesichts der Beispiele 135–148 hat es den Anschein, dass die unerwartete Oberflächenrauigkeit, die an den Folienanlagenfilmen beobachtet wird, die keines der teilchenförmigen Gleitmittel, wie sie üblicherweise bei biaxial orientierten Polyesterfilmen verwendet werden, enthalten, nicht auf den Filmgießvorgang, den simultanen biaxialen Streckvorgang (selbst wenn dem ein Strecken in Maschinenrichtung vorausgeht) oder den Thermofixierungsvorgang zurückzuführen ist.

## BEISPIELE 149–191

[0168] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Auswirkung der Vorwärmung in der Rahmenspannmaschine auf die Trübung und Rauigkeit.

[0169] Um zu bestimmen, welche Prozessvariablen wesentliche Auswirkungen auf die Oberflächenrauigkeit des Films, wie sie durch Trübheitsmessung charakterisiert wird, haben, falls sie welche haben, wurden zusätzliche Versuche unter den Bedingungen der Beispiele 126–134 durchgeführt. Die untersuchten Prozessvariablen waren die Temperatur der beheizten Walzen in der Längsstreckmaschine ( $T_{LO}$ , Temperature<sub>Lenght Orientierter</sub>), das Streckverhältnis in der Längsstreckmaschine ( $SR_{LO}$ ), die Temperatur in der Vorwärmzone der Rahmenspannmaschine ( $T_{PH}$ , Temperature<sub>Preheat</sub>), die Temperatur in der Streckzone der Rahmenspannmaschine ( $T_{STR}$ ), die Temperatur in der ersten Thermofixierzone der Rahmenspannmaschine ( $T_{HS1}$ ), die Temperatur in der zweiten Thermofixierzone der Rahmenspannmaschine ( $T_{HS2}$ ), das Streckverhältnis in Querrichtung in der Streckzone der Rahmenspannmaschine, das anhand des Klemmenabstandes bestimmt wird, ( $SR_{QR}$ ) und das Streckverhältnis in Querrichtung nach der Relaxation, das anhand des Klemmenabstandes am Ausgang der Rahmenspannmaschine bestimmt wird, ( $SR_{Rel}$ ).

[0170] In der Längsstreckmaschine wurden die Spannrollen einheitlich 6°C wärmer als die langsamen Umlenkrollen gehalten. Deshalb ist in Tabelle 14 nur die Temperatur der Umlenkrollen angegeben. Bei einigen Beispielen wurde die Längsstreckmaschine ganz umgangen, um zu untersuchen, welche Auswirkung es hat, nur die simultan-biaxial arbeitende Rahmenspannmaschine zum Strecken des Films zu verwenden.

[0171] Tabelle 14 enthält die Versuchsbedingungen, die Meßwerte für die Trübung und einige Meßwerte für die Oberflächenrauigkeit. Letztere wurden durch das Rodenstockverfahren erhalten und sind der Mittelwert aus beiden Seiten. Die Tabelle ist nach steigender Vormwärmzonentemperatur zusammengestellt, wobei der Klarheit halber noch einmal einiges von den Beispielen 126–134 aufgeführt ist.

TABELLE 14

Bsp. Nr.	T <sub>LO</sub> (°C)	SR <sub>LO</sub>	T <sub>PH</sub> (°C)	T <sub>STR</sub> (°C)	T <sub>HS1</sub> (°C)	T <sub>HS2</sub> (°C)	SR <sub>TD</sub>	SR <sub>REL</sub>	Trübg. (%)	Rodenstock 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	

[0172] Die statistische Standardanalyse dieser Werte läßt erkennen, dass die signifikanteste Prozessvariable in Bezug auf die Trübung die Temperatur in der Vorwärmzone der Rahmenspannmaschine ist. Dies wird nachstehend in Tabelle 15, welche den Mittelwert der Trübung für jeden T<sub>PH</sub>-Wert zeigt und die Werte für die ande-

ren Prozessparameter außer Acht läßt, deutlicher gemacht.

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

[0173] Bei den Werten der Beispiele 182–188 wird eine Auswirkung auf die Trübung beobachtet, die von zweitrangiger Bedeutung ist. Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, dass bei Temperaturen in der Vorwärmzone und der Streckzone der Rahmenspannmaschine von 163 bzw. 156°C die Erhöhung der Temperatur der beheizten Walzen in der Längsstreckmaschine die Trübung verringert.

[0174] Ohne durch irgendeine Theorie gebunden sein zu wollen, hat es den Anschein, dass die Oberflächenrauigkeit und die Trübung der PEN : PET-Mehrschichtfilme, die PEN jeweils als Oberflächenschicht enthalten, durch die Kristallisation der PET-Schichten während des Vorwärmens (vor dem Strecken) und das spätere Aufbrechen und Neuordnen der PET-Kristallite während des Streckens verursacht wird. Ohne irgendeine Streckung in einer Längsstreckmaschine vor der simultan-biaxialen Rahmenspannmaschine kristallisieren die PET-Schichten mit steigender Vorwärmtemperatur in stärkerem Maße. Die so in den PET-Schichten, die der Oberfläche am nächsten sind, gebildeten Kristallite werden während des biaxialen Streckschrittes voneinander getrennt und sorgen durch die äußerste PEN-Schicht hindurch für Oberflächenrauigkeit, etwa so, wie Murmeln sichtbare Beulen verursachen können, wenn sie unter einen Teppich gelegt werden. Wenn der Film zuerst ein wenig in einer Längsstreckmaschine gestreckt wird, könnte die erhöhte Temperatur in der Längsstreckmaschine entweder die Bildung großer PET-Kristallite in der Vorwärmzone der Rahmenspannmaschine hemmen oder die Umformung jener, die sich bilden, bei der nachfolgenden biaxialen Streckung fördern.

## BEISPIELE 192–201

[0175] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Auswirkung der Vorwärmzeit auf die Oberflächenrauigkeit, die Trübung, die Filmfarbe und den Modul.

[0176] Der einzige Aspekt einer Folienanlage, der am schwersten in einer Laborstreckvorrichtung zu simulieren ist, ist die Zeit-Temperatur-Geschichte des Films während er die Folienanlage durchläuft. Diese Schwierigkeit liegt in dem Unterschied zwischen der Bewegung einer Bahn von Kammer zu Kammer, wobei jede auf einer anderen Temperatur gehalten wird (Folienanlage), und dem Ändern der Temperatur der Umgebungsluft in einer einzigen Kammer (Laborfilmstreckvorrichtung). Diese Zeit-Temperatur-Geschichte, besonders die Vorwärmzeit vor dem simultanen biaxialen Streckschritt, ist ein wesentlicher Unterschied zwischen den Bedingungen in der Folienanlage und den Simulationen im Labor.

[0177] Eine Reihe von Versuchen wurde deshalb mit dem Ziel durchgeführt, zu erforschen, welche Auswirkung eine Veränderung der Vorwärmzeit vor dem Strecken hat. Für die Laborstreckung wurden die Probekörper aus der von dem Folienanlagenversuch (Beispiel 122) zurückbehaltenen Gießbahn hergestellt. Alle wurden simultan in beide Richtungen bei 150°C mit 100%/s auf ein biaxiales Streckverhältnis von 5,5 gestreckt. Die Zeit, die dem ungestreckten Probekörper zum Vorwärmen bei 150°C eingeräumt wurde, wurde in Schritten von 5 s von 0 bis 45 s (45 s war der in allen vorangehenden Laborstreckbeispielen verwendete Wert) variiert. Zusätzlich dazu wurde für jede untersuchte Vorwärmdauer eine zweite Gießbahnprobe in die Laborstreckvorrichtung eingesetzt, vorgewärmt und sofort entnommen, ohne sie der simultanen biaxialen Streckung zu unterziehen.

[0178] Die vorgewärmten, aber ungestreckten Probekörper wurden nebeneinander visuell auf Trübheit untersucht. Es wäre zu erwarten, dass die PET-Schichten bei 150°C zu einer Sphärolith-Morphologie kristallisieren,

was zur Trübung oder Weißfärbung führt. Es wäre zu erwarten, dass dieser Prozess bei den langsamer kristallisierenden PEN-Schichten viel langsamer abläuft. Daher kann die Zunahme der Trübung bei den vorgewärmten aber ungestreckten Bahnenprobekörpern der Kristallisation der PET-Schichten zugeschrieben werden. Einige Probekörper wurden „am Rand“ unter einem Mikroskop untersucht und es wurde bestätigt, dass die Trübung oder Weißfärbung nur in den PET-Schichten vorkommt. Auch die gestreckten Filme wurden nebeneinander visuell auf Trübung untersucht. Der Fachmann weiß, dass die Trübung bei einem fertigen Film stark mit der Oberflächenrauigkeit in Wechselbeziehung stehen kann, insbesondere bei den hohen Oberflächenrauigkeitswerten, die bei den Beispielen 135–137 gezeigt werden. Die Werte von Tabelle 14 untermauern diesen Zusammenhang. Daher wurde die qualitative Feststellung einer Trübung bei den gestreckten Filmen als ein Anzeichen für Oberflächenrauigkeit angesehen. Die Filme wurden auch visuell auf Farbe/Schillern untersucht. Es wurde das Vorhandensein von Farbstreifen, die entlang der ursprünglichen Maschinenrichtung des Probekörpers verlaufen, oder aber auch ein gleichmäßiges Schimmern bemerkt.

[0179] Es wurden Modulmessungen sowohl in Maschinen- als auch Querrichtung durchgeführt. Da die Filme gleichmäßig und simultan biaxial gestreckt worden waren, wurden diese Modulergebnisse über die zwei Richtungen gemittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 dargestellt.

TABELLE 16

Beispiel Nr.	Vorwärmzeit (s)	Trübung des ungestreckten Films	Trübung des gestreckten Films	Farbe des gestreckten Films	Modul kpsi ( $10^6$ kPa)
192	0	Keine	---	---	---
193	5	Keine	keine	streifig	976 (6,73)
194	10	Keine	keine	streifig	977 (6,74)
195	15	Leicht	etwas	streifig	982 (6,77)
196	20	Stärker	Höchstmaß	weniger streifig	1064 (7,34)
197	25	Stärker	etwas	weniger streifig	1060 (7,31)
198	30	Stärker	etwas	weniger streifig	1051 (7,24)
199	35	Stärker	keine	schillernd	1042 (7,18)
200	40	Stärker	keine	schillernd	1051 (7,25)
201	45	Unverändert	keine	schillernd	1020 (7,03)

[0180] Bei der Prüfung dieser Ergebnisse wird deutlich, dass die PET-Schichten mit der Vorwärmzeit zunehmend kristallisieren, wobei sich bei 40–45 s vielleicht eine Konstanz einstellt. Die Trübung der gestreckten Filme und, in der Fortführung, die Oberflächenrauigkeit durchläuft jedoch bei etwa 20 s Vorwärmzeit ein Maximum und verschwindet schließlich bei den Probekörpern, die etwa 35 s und länger vorgewärmt wurden. Das Verschwinden der Trübung ist von der Auflösung der Farbstreifen und dem Übergang zu einem gleichmäßigen Schimmern der gesamten Probe begleitet. Sich in Erinnerung rufend, dass unter den Bedingungen der Rahmenspannmaschine der Folienanlage in Beispiel 122 die Vorwärmzeit etwa 18 s betrug und nur 6 s mehr in der Streckzone, scheint es sehr wahrscheinlich, dass dies die Ursache ist für die bei den Beispielen 122–124 bemerkte Farbstreifenbildung und Trübung und somit für die bei den Beispielen 135–137 beobachtete Oberflächenrauigkeit.

[0181] Die Prüfung der Werte in Tabelle 16 führt auch zu der Schlußfolgerung, dass es in Abhängigkeit von der Vorwärmdauer mindestens zwei erreichbare „Niveaus“ des Moduls des gestreckten Films gibt. Die Filme der Beispiele 193–195 (5–15 s Vorwärmzeit) wiesen einen Modul von etwa 980 kpsi ( $6,76 \times 10^6$  kPa) auf. Die Filme der Beispiele 196–200 (20–40 s Vorwärmzeit) wiesen einen Modul von etwa 1050 kpsi ( $7,24 \times 10^6$  kPa) auf. Dies läßt darauf schließen, dass der Modul bei noch längeren Vorwärmzeiten abzufallen beginnen könnte.

[0182] Ohne an irgendeine Theorie gebunden sein zu wollen, scheint die folgende Erklärung für diese Beobachtungen plausibel: Die PET-Schichten in der mehrschichtigen Gießbahn beginnen während des Vorwärm-schrittes in der simultan-biaxialen Rahmenspannmaschine oder der Laborstreckvorrichtung zu kristallisieren. Wird der Film gestreckt, bevor dieser Vorgang genug Zeit hatte, um zu einer wesentlichen Anzahl von Sphä-

rulith-Strukturen zu führen, die größer sind als die Lichtwellenlänge, bilden sich diese Strukturen auch während des Streckschrittes nicht und der erhaltene Film bleibt klar. Weil die vorgewärmte aber ungestreckte Bahn weitgehend aus amorphen Schichten sowohl aus PEN als auch PET besteht und weil die Strecktemperatur so viel höher ist als die  $T_g$  von PET, formen sich die PET-Schichten ohne signifikante Kaltverfestigung um (d. h. es gibt ein viskoses Fließen) und tragen relativ wenig zum Gesamtmodul des gestreckten Films bei.

[0183] Wenn die PET-Schichten jedoch vor Beginn des Streckens in mäßigem Maße sphärolithisch kristallisieren dürfen, existiert in dem PET ein ausreichendes durch die Kristallite verankertes Verhakungsnetzwerk, um die Streckkraft effektiv zu übertragen und eine Kaltverfestigung in den PET-Schichten zu bewirken. Dies hat zum Ergebnis, dass der Beitrag der PET-Schichten zum Gesamtmodul des gestreckten Films entsprechend höher ist, zerstört aber nicht die schon gebildeten sphärolithischen Strukturen. Deshalb bleibt die Trübung der vorgewärmten Bahn in dem gestreckten Film erhalten. Wenn die PET-Schichten noch weiter kristallisieren dürfen, ist das Kristallit-verankerte Verhakungsnetzwerk schließlich stark genug, um die Streckkräfte zu übertragen und eine Kaltverfestigung zu bewirken und die vorher vorhandenen Sphärolithstrukturen in den PET-Schichten zu zerstören. Die Wirksamkeit des Netzwerkes bei der Übertragung der Streckkräfte wird durch die Auflösung der Farbstreifen zu einem gleichmäßigen Schimmern angezeigt, was darauf schließen lässt, dass die lokalen Dicke- und/oder Orientierungsgradienten verschwunden sind. Das Verschwinden der Trübung während des Streckschrittes lässt auf die Zerstörung der Sphärolithe schließen. Damit die Trübung verschwindet, müssen die Strukturen, die groß genug sind, um das Licht zu brechen, zu Strukturen viel geringerer Größe aufgebrochen oder anderweitig umgeformt werden. Dies wird bei der uniaxialen und/oder biaxialen Orientierung einiger halbkristalliner Polymere, wie Polyethylen und Polypropylen, beobachtet, die beide im halbkristallinen Zustand gestreckt werden können und so hergestellt werden können, dass sie infolge der Umorganisation von Sphärolithen und größeren lamellenartigen Bündeln zu kleineren lamellenartigen Bündeln oder fibrillenartigen oder stäbchenförmigen Strukturen bis zu einem gewissen Grad klar werden.

[0184] Von PET ist jedoch bekannt, dass es nicht sehr streckbar ist, sobald es zu Sphärolith-Strukturen kristallisiert ist, und bisher wurde auch nicht beobachtet, dass es bei der orientierenden Streckung klar wird. In Verbindung mit der Beobachtung, die in den angeführten Beispielen 45–57 in der Diskussion ist, dass die gefundenen Modulwerte die Konsequenz einer noch nie dagewesenen Modulhöhe innerhalb der PET-Schichten sind, beweist dieses unerwartete Ergebnis, dass die Orientierung der PET-Schichten in der PEN : PET-Mehrschichtzusammensetzung durch einen einzigartigen und neuen Mechanismus der orientierenden Umformung von PET stattfindet.

[0185] Zusätzliche Einsicht darin, dass der mehrschichtige Aufbau diesen Verformungsmechanismus begünstigt, kann durch nähere Untersuchung der Unterschiede zwischen mehrschichtigen Filmen mit PEN-Oberflächen und mit PET-Oberflächen gewonnen werden. Bei den Beispielen 114-117 und 138–140 wurde beobachtet, dass die Filme mit PET-Oberflächen rauer, rutschiger und trüber waren als Filme ähnlicher Zusammensetzung mit PEN-Oberflächen. Dies kann als ein Beweis für die Einzigartigkeit der PET-Oberflächenschichten im Vergleich zu inneren PET-Schichten in einem Mehrschichtaufbau interpretiert werden. Dadurch, dass die äußersten PET-Schichten auf einer Oberfläche keine darüberliegende PEN-Schicht haben, verhalten sie sich mehr wie herkömmliche freistehende PET-Filme. Nach dem Kristallisieren in einem Vorwärmsschritt, bewirkt das Strecken, dass sie Aufbrechen, was zu einem fleckigen, schneeweiß-getrübten Aussehen, hoher (oft nicht meßbarer) Oberflächenrauigkeit und sehr niedrigen Reibungskoeffizienten führt.

[0186] Dagegen dehnen sich die PET-Schichten im Inneren des mehrschichtigen Aufbaus, ohne zu brechen, auf Streckverhältnisse, die viel höher sind als jene, die gewöhnlich bei der biaxialen Orientierung freistehender aus einer Einzelschicht PET bestehender Filme beobachtet werden. In Abhängigkeit von den Vorwärmbedingungen können die Sphärolithe zu kleineren Struktureinheiten zerbrechen oder sich umformen oder auch nicht. Wenn nicht, sorgen sie für Beulen unter der PEN-Oberflächenschicht, was zur Oberflächenrauigkeit führt, und zwar in genau derselben Weise, wie unter einen Teppich gelegte Murmeln einen holperigen Fußbodenbelag schaffen würden.

[0187] Aus der vorstehenden Diskussion wird dem Fachmann klar werden, dass der Grad der Oberflächenrauigkeit unter anderem durch die Zeit-Temperatur-Geschichte der Gießbahn vor Beginn der Streckung und die Einzelheiten im Aufbau des mehrschichtigen Films steuerbar ist.

[0188] Letzteres schließt den Anteil der zwei Polymere in dem Aufbau, die Dicke der PEN-Oberflächenschichten und die Dicke der der Oberfläche am nächsten liegenden PET-Schichten ein, ist aber nicht darauf beschränkt. Eigentlich stellen die Konstruktionen der vorliegenden Erfindung unerwarteterweise auch ein einzigartiges und neues „Gleit“ system für Polyesterfilme dar, welches nicht von der Zugabe irgendeines teilchenförmigen Stoffes in irgendeiner Menge abhängig ist.

#### BEISPIELE 202–203

[0189] Die folgenden Beispiele bestätigen die Annahme, dass in den gut kristallisierten, durch lange Vorwärmzeiten erhaltenen PET-Schichten ein wirksames Verhakungsnetzwerk mit kristallinen Knotenpunkten er-

halten wird.

[0190] Die Laborstreckvorrichtung wurde an etwa der Hälfte der Klemmen mit Kraft-Messwandlern ausgerüstet, so dass Messwerte für die Streckkraft erhalten werden konnten. Die Streckvorrichtung wurde auch so eingestellt, dass ein nominelles Streckverhältnis von 6,25 (anstatt 6,0) erreicht werden konnte. Die Probekörper für das Strecken wurden aus der zurückbehaltenen Gießbahn von Beispiel 122 hergestellt. Die Streckung wurde noch einmal simultan biaxial mit 100%/s in jede Richtung auf ein biaxiales Streckverhältnis von 6,25 bei 150°C durchgeführt, nachdem auf dieselbe Temperatur vorgewärmt worden war.

[0191] Beispiel 202 wurde nach 45 s Vorwärmung gestreckt und Beispiel 203 wurde nach nur 10 s Vorwärmung gestreckt. Bei diesen Bedingungen sollten beide Gießbahnprobekörper durch ihre ganze Dicke hindurch gründlich vorgewärmt sein, wobei der Probekörper von Beispiel 202 jedoch gut kristallisierte PET-Schichten aufweisen sollte, während der Probekörper von Beispiel 203 fast keine Kristallinität aufweisen sollte. Da die Streckversuche gleichmäßig und simultan sowohl in Maschinen- als auch Querrichtung durchgeführt wurden, wurden die von allen Kraft-Messwertwandlern ausgegebenen Daten für jedes Beispiel gemittelt.

[0192] Die Ergebnisse der Streckversuche sind in **Fig. 15** dargestellt. Es ist leicht erkennbar, dass es zwei Hauptunterschiede zwischen den Spannungs-Dehnungs-Kurven gibt. Erstens zeigt Beispiel 202 unmittelbar nach Beginn des Streckens einen plötzlichen scharfen Anstieg in der Kraft, welcher bei Beispiel 203 nicht vorhanden ist. Zweitens steigt die Kurve von Beispiel 202 schneller an als die von Beispiel 203, sobald die Kaltverfestigung bei einem Streckverhältnis von etwa 3,0 beginnt.

[0193] Diese Ergebnisse bestätigen die Interpretation, dass die kristallinen Strukturen in den PET-Schichten der Probekörper von Beispiel 202 anfangs aufgebrochen werden müssen, was eine beträchtliche Kraft erfordert. Die nicht kristallisierten PET-Schichten in den Probekörpern von Beispiel 203 erfordern keine so große Kraft, um zu deformieren. Ferner bestätigt der steilere Anstieg im Bereich der Kaltverfestigung bei Beispiel 202 eine dahingehende Interpretation, dass die orientierende Deformation, die zur Kaltverfestigung sowohl der PET-Schichten als auch PEN-Schichten führt, wirksamer ist.

[0194] Diese Interpretation führt zu der Schlußfolgerung, dass der Beitrag der nicht kristallisierten PET-Schichten des Probekörpers von Beispiel 203 zur Gesamtstreckspannung vernachlässigbar ist. Diese Implikation kann überprüft werden, indem die Spannungskurve von Beispiel 203 neu skaliert wird. Da der Probekörper aus 80% PEN und 20% PET besteht, wäre, wenn der Beitrag des PET unerheblich ist, zu erwarten, dass sich der ganze Probekörper ebenso wie ein aus einer Einzelschicht bestehender Probekörper aus PEN mit 80% der Gießdicke verhält. Da die Spannung die Kraft dividiert durch die Querschnittsfläche ist, entspricht dies einer maßstäblichen Vergrößerung der Spannung auf 125%. Dies ist in **Fig. 16** dargestellt, in welcher die Spannungskurve für Beispiel 203 sowohl neu skaliert als auch der Klarheit halber nach oben verschoben wurde, um sie der Kurve von Beispiel 202 im Plateaubereich gegenüberzustellen.

[0195] Diese Ergebnisse bestätigen, dass die PET-Schichten, wenn sie nicht kristallisiert sind, während der Streckung in hohem Maße nicht durch Kaltverfestigung (viskoses Fließen) deformieren. Wenn sie jedoch durch ausreichende Vorwärmung kristallisiert sind, deformieren die PET-Schichten zuerst durch Zerstörung oder Neugestaltung der vorhandenen Kristallstrukturen und anschließend durch Kaltverfestigung, wie sie ähnlich in den PET-Schichten stattfindet.

#### BEISPIELE 204–228

[0196] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Auswirkung der Vorwärmbedingungen während der Längsorientierung auf die Trübung und Gleichmäßigkeit.

[0197] Da die Ausführung der für diese Untersuchungen verwendeten Folienanlage vor der simultanbiaxialen Rahmenspannmaschine einen Längsstreckschritt erforderte, um in Maschinenrichtung ausreichende Streckverhältnisse zu erhalten, war es von Interesse, auch die Auswirkungen der Vorwärmbedingungen auf den Längsstreckschritt zu erforschen. Die Patentliteratur, die sequentiell biaxial orientierte PEN-Filme betrifft, läßt erkennen, dass die für den Streckschritt in Maschinenrichtung bevorzugten Temperaturen nicht so hoch sind, wie die für die simultane biaxiale Streckung der mehrschichtigen Filme optimale Temperatur von 150°C, wie sie durch die Laborergebnisse angezeigt wird. Deshalb wurde sowohl die Vorwärmtemperatur als auch die Vorwärmzeit untersucht.

[0198] Bei den Beispielen 204–228 wurden Probekörper aus der von Beispiel 122 zurückbehaltenen Gießbahn so in die Laborstreckvorrichtung eingesetzt, dass sie nur in Maschinenrichtung eingespannt waren. Die anderen zwei Seiten blieben uneingespannt und hatten somit, wie es in einer Längsstreckmaschine der Fall ist, die Möglichkeit, sich zusammenzuziehen. Die Vorwärm- und die Strecktemperatur in Maschinenrichtung waren für jeden Probekörper die selben. Die Temperatur wurde im Bereich von 120–170°C variiert und es wurden Vorwärmzeiten von 7 s (die als am besten geeignet geschätzte Zeit, die für die Oberflächen des Probekörpers erforderlich ist, um die Vorwärm-/Strecktemperatur zu erreichen), 15 s (eine Schätzung der Zeit, die der Probekörper braucht, um die Vorwärm-/Strecktemperatur durch seine ganze Dicke hindurch zu erreichen) und 45 s (die Standardvorwärmzeit, die in den meisten vorausgehenden Laborstreckversuchen verwendet

wurde) angewendet.

[0199] Die untersuchten Bedingungen sind in Tabelle 17, welche die Beispielnummer für jede untersuchte Variablenreihe zeigt, dargestellt.

TABELLE 17

Vorwärm-/ Strecktemp. (°C)	120	125	130	135	140	145	150	155	160	170
Vorwärm- zeit (s)	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

[0200] Die Streckung in Maschinenrichtung wurde mit 100%/s auf ein Streckverhältnis von 1,50 durchgeführt. Auf jedem Probekörper wurden Farbmarkierungen aufgebracht, so dass bei jedem die Gleichmäßigkeit der Deformation beurteilt werden konnte. Nachdem alle Probekörper gestreckt worden waren, wurden sie visuell auf Gleichmäßigkeit der Streckung und Weißfärbung (Trübung) beurteilt. In den Reihen, die jeweils mit der gleichen Vorwärmtemperatur erstellt wurden, wurde beobachtet, dass es einen gewissen zentralen Wert(e) für die Vorwärm-/Strecktemperatur gab, bei welchem die Gleichmäßigkeit der Streckung am besten war, und die Gleichmäßigkeit der Streckung kontinuierlich abnahm, so wie die Temperatur erhöht oder verringert wurde. Bezüglich der Trübung wurde beobachtet, dass es in jeder Reihe eine Vorwärm-/Strecktemperatur gab, bei welcher die Trübung erstmals auftrat und eine Steigerung der Temperatur zu einer kontinuierlichen Zunahme der Trübung führte, bis die Probekörper ganz weiß waren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

TABELLE 18

Vorwärm-/ Strecktemp. (°C)	120	125	130	135	140	145	150	155	160	170
Vorwärmzeit (s)										
7					Beste Streck- gleich- mäßigkeit	Beste Streck- gleich- mäßigkeit			Ein- setzen der Trü- bung	
15					Beste Streck- gleich- mäßigkeit	Ein- setzen der Trü- bung				
45			Ein- setzen der Trü- bung	Beste Streck- gleich- mäßigkeit	Beste Streck- gleich- mäßigkeit					

[0201] Aus diesen Ergebnissen ist klar ersichtlich, dass die Temperatur für die beste Streckgleichmäßigkeit, eine wichtige Überlegung bei einer Längsstreckmaschine, in umgekehrter Beziehung zur Vorwärmzeit steht. So fällt die Temperatur für die beste Streckgleichmäßigkeit mit Verlängerung der Vorwärmzeit langsam von 140–145°C auf 140°C bis 135–140°C ab. Das Einsetzen der Trübung, die schließlich bei Temperaturen unterhalb der für ein gleichmäßiges Strecken optimalen Temperaturen einsetzt, ist jedoch stark von der Vorwärmzeit abhängig. Es ist jedoch klar, dass bei ausreichend kurzen Vorwärmzeiten eine gleichmäßige längsorientierende Streckung durchgeführt werden kann, ohne dass die Trübung einsetzt. Tatsächlich wurde bei den Versu-

chen der Beispiele 122–134, 143–146 oder 149–191 zwischen der Längsorientierung und der Rahmenspannmaschine bei den Filmen keine Trübung beobachtet.

## BEISPIEL 229

[0202] Das folgende Beispiel veranschaulicht die Kristallisationsfähigkeit von PET in einer längsorientierten Bahn.

[0203] Der Film von Beispiel 208, der vor der Streckung in Maschinenrichtung auf ein Streckverhältnis von 1,5 für 7 s auf 140°C vorgewärmt worden war, wurde, während er in Maschinenrichtung eingespannt war, weiter für 45 s auf 150°C erwärmt. Die PET-Schichten des klaren in Maschinenrichtung gestreckten Filmes wurden ähnlich wie die Gießbahnprobe von Beispiel 201 weiß. Dies bestätigt, dass die Herstellungsbedingungen für die in der Rahmenspannmaschine vorgewärmte Bahn der Herstellung klarer, glatter Filme mit hohem Modul förderlich sein können, selbst wenn dem Rahmenspannschritt ein Längsorientierungsschritt vorangeht.

## BEISPIELE 230–235

[0204] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Eigenschaften der mit unterschiedlichen Anzahlen von Schichten hergestellten Gießbahnen.

[0205] Durch Verfahren, die jenen der Beispiele 1–24 und 89–103 ähnlich waren, wurden weitere Gießbahnwickel hergestellt, wobei sowohl für PEN als auch PET 1¾ Zoll-Extruder verwendet wurden. Die IV des PEN-Harzes betrug etwa 0,50 und die IV des PET-Harzes betrug etwa 0,80. Für den Transport des Extrudats zum Mehrschicht-Feedblock wurden kurze ¾ Zoll-Ansatzrohre verwendet. Es wurde eine 12 Zoll breite Cloeren Filmdüse verwendet. Bei den verschiedenen Beispielen wurden in dem Feedblock unterschiedliche Baukasten-Einsätze verwendet, die jeweils so gestaltet waren, dass ein mehrschichtiger Film mit einer ungeraden Anzahl von alternierenden Schichten: 3, 7, 13, 29 und 61 bereitgestellt wurde. Die Feedblock-Einsätze wurden nicht, wie es in einigen vorherigen Beispielen erfolgt ist, modifiziert, um doppelt dicke Außenschichten bereitzustellen. Alle Gießbahnen wurden mit PET als äußerste Schichten hergestellt.

[0206] 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 Ansatzrohre wurden auf etwa 293°C bzw. 277°C gehalten. Der Feedblock und die Düse wurden auf etwa 282°C gehalten. Die Gießwalze wurde etwa auf Raumtemperatur gehalten. Der Gesamtdurchsatz betrug etwa 80 Pfd/h und jede Zusammensetzung bestand aus etwa 80% PEN und wurde zu etwa 15 Mil gegossen. Die genauen Zahlen sind in Tabelle 19 angegeben.

[0207] Von den mit einem Feedblock-Einsatz hergestellten Gießbahnen wurden jeweils die mit dem besten Aussehen gewickelt und für spätere Versuche zurückbehalten. Die beste Gießbahn, die bei diesen Versuchen mit dem 13- und 61-Schicht-Einsatz hergestellt wurde, wies rheologisch begründete Oberflächenfehler auf. Um zulässige Vergleiche anzustellen, wurden auch einige mit dem 29-Schicht-Einsatz hergestellte Bahnen aufgewickelt und zurückbehalten, selbst wenn sie einige Oberflächenfehler aufwiesen. Es wurde auch eine mit dem 29-Schicht-Einsatz hergestellte Bahn ohne Fehler erhalten. Einzelheiten sind in Tabelle 19 angegeben.

TABELLE 19

Beispiel Nr.	Anzahl der Schichten	% PEN	Gießdicke (Mil)	Qualität
230	3	80	15,8	Gut
231	7	81	15,3	Gut
232	13	81	15,1	Leichte Fehler
233	29	81	18,0	Gut
234	29	82	16,3	Fehler
235	61	80	15,2	Fehler

## BEISPIELE 236–243

[0208] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Auswirkung der Anzahl der Schichten auf die Streckbarkeit.

[0209] Probekörper für die Laborstreckung wurden aus den Gießbahnen der Beispiele 230–235 hergestellt. Außerdem wurden Probekörper aus zwei verschiedenen Gießbahnen aus einer Einzelschicht PEN hergestellt, die als „Kontrollbeispiele“ dienten. Eine war die Gießbahn von Beispiel 1. Diese Bahn wies eine ähnliche Dicke



wie jene der Beispiele 230–235 auf, das verwendete PEN wies jedoch eine höhere IV auf. Eine zweite Kontrollbahn war eine Bahn aus einer Einzelschicht PEN, die aus der Anfahrphase des Versuchs der Beispiele 126–134 zurückbehalten worden war und die bei den hier für PEN angeführten Bedingungen extrudiert wurde. Diese Bahn war dünner (9,7 Mil), paßte aber zu der IV des PEN der Beispiele 230–235.

[0210] Die Laborstreckvorrichtung wurde mit dem zusätzlichen Kraft-Meßwandler-Instrumentarium verwendet, um die UBSRs zu bestimmen. Das Strecken erfolgte wie gewöhnlich bei 150°C nach 45 s Vorwärmen mit 100%/s simultan sowohl in der Maschinen- als auch der Querrichtung. Die Probekörper wurden alle auf einen nominelles Maxiales Streckverhältnis von 6,25 gestreckt.

[0211] Wenn ein Probekörper brach, bevor er so weit gestreckt war, zeigte die Spannungs-Dehnungs-Kurve für den Versuch im Augenblick des Probekörperbruchs einen plötzlichen Abfall. Die Auflösung des Instrumentes betrug etwa 0,12 Streckverhältniseinheiten und die Genauigkeit lag bei 0,02 Einheiten.

[0212] Für jedes Material wurden 5 Probekörper gestreckt. Der höchste Wert für das Streckverhältnis, der sich innerhalb dieser 5 Versuche wiederholte, wird als das UBSR angesehen. Wurde bei 5 Versuchen kein Wert wiederholt, wurden weitere Tests durchgeführt, bis ein Wert in der oberen Hälfte aller Werte wiederholt wurde. Dieses Verfahren eliminiert die Verunreinigung der Werte durch Fremdeinwirkung (d. h. Kerben in den Probekörpern ändern). In den meisten Fällen wurde eine Wiederholung bei dem höchsten oder zweithöchsten Wert erreicht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 dargestellt.

TABELLE 20

Beispiel Nr.	Gießbahn Nr.	Anzahl der Schichten	Bemerkungen	UBSR
236	1	Einzelschicht PEN	Höhere IV	5,51
237	237	Einzelschicht PEN	Geringere Dicke	5,40
238	230	3	---	5,63
239	231	7	---	6,00
240	232	13	Leichte Fehler	6,24
241	233	29	---	6,23
242	234	29	Fehler	6,11
243	235	61	Fehler	6,24

[0213] Die Ergebnisse von 6,23 oder 6,24 wurden von voll erfolgreichen 6,25fachen Streckungen erhalten, die Differenz spiegelt nur die Genauigkeit des Instrumentes wieder. Aus den in Tabelle 20 dargestellten Werten wird deutlich, dass die Ergebnisse bei 13, 29 und 61 Schichten ungefähr gleich sind, es sind die Grenzen der Laborstreckvorrichtung. Es könnte die Ansicht vertreten werden, dass die Ergebnisse bei 61 Schichten besser sind als bei 29 Schichten, da die Oberflächenfehler die Leistung nicht auf ein Niveau unterhalb der Streckmaschinengrenze herabgesetzt haben. Die Ergebnisse bei 7 Schichten sind jedoch wesentlich weniger beeindruckend und jene bei 3 Schichten kommen jenen der reinen einschichtigen PEN-Filme nahe.

[0214] Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass der Effekt der höheren Streckbarkeit bei mehrschichtigen Filmen der vorliegenden Erfindung durch Erhöhung der Anzahl der Schichten auf mindestens 13 und vielleicht darüber hinaus, gesteigert wird. Bei geringen Schichtanzahlen von 7 ist noch ein signifikanter Effekt zu erkennen, die Auswirkung auf 3-schichtige Filme ist jedoch unbedeutend.

## BEISPIELE 244–249

[0215] Die folgenden Beispiele veranschaulichen UBSRs, die von 13-schichtigen Filmen erhalten wurden.

[0216] Durch Verfahren, die denen der Beispiele 230–243 ähnlich waren, wurden weitere Gießbahnwickel hergestellt und Probekörper aus ihnen gestreckt. Es wurde nur der 13-Schicht Feedblock-Einsatz verwendet. Es wurden Gießbahnen mit etwa 60, 70, 75, 80, 85 und 90% PEN hergestellt. Die Gießdicke wurde auf etwa 10 Mil geregelt, damit sie mit dem einschichtigen PEN von Beispiel 237 vergleichbar ist. Das Strecken und die Bewertung des UBSR erfolgte wie bei den Beispielen 236–243. Die Einzelheiten und Ergebnisse sind in Tabelle 21 dargestellt, wobei der Klarheit halber Beispiel 237 noch einmal aufgeführt ist.

TABELLE 21

Beispiel Nr.	% PEN	Gießdicke (Mil)	Oberflächenfehler der Gießbahn	UBSR
244	61	10,3	Geringfügige	5,76
245	70	10,3	Geringfügige	6,00
246	75	10,5	Geringfügige	6,12
247	81	10,0	Leichte	6,24
248	84	10,2	Leichte	6,00
249	91	9,9	Geringfügige	5,76
237	Einschichtiges PEN	9,7	Keine	5,40

[0217] Aus der Tabelle wird klar, dass die 13-schichtigen Filme die gleiche Tendenz zeigen, wie sie bei der 29-Schicht-Serie von Tabelle 3 und **Fig. 3** gefunden wurde. Die Absolutwerte der UBSRs unterscheiden sich auf Grund der unterschiedlichen angewendeten Meßverfahren. Doch die höhere Streckbarkeit durchläuft bei beiden Datenreihen bei etwa 80% PEN klar ein Maximum und die Streckleistung ist bei allen Zusammensetzungen mit mehr als etwa 60% PEN genauso gut oder besser als für einschichtiges PEN.

## BEISPIELE 250–251

[0218] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Herstellung „zugbelasteter“ mehrschichtiger Filme.

[0219] Es wurde ein Versuch unternommen, auf der Folienanlage „zugbelastete“ (engl. „tensilized“) Filme (Filme, deren Modul in Maschinenrichtung wesentlich höher ist, als der Modul in Querrichtung) herzustellen. Die Bedingungen ähnelten jenen von Beispiel 122, mit folgenden Ausnahmen. PET wurde bei etwa 129°C getrocknet. Der PET-Schmelzekanal wurde auf etwa 271°C gehalten. Es wurden 1 Zoll (2,54 cm)-Ansatzrohre verwendet. Es wurde die 12 Zoll (30,5 cm) weite Cloeren Filmdüse der Beispiele 230–235 verwendet. Der Feedblock wurde auf der gleichen Temperatur wie die Düse gehalten (etwa 288°C). Die Gießwalze wurde auf etwa 32°C gehalten. Die Bahnen wurden für die Beispiele 250 und 251 zu Dicken von 13 bzw. 9 Mil gegossen. Alle beheizten Walzen der Längsstreckmaschine wurden auf der gleichen Temperatur, etwa 107°C, gehalten. Das Streckverhältnis in der Längsstreckmaschine wurde auf 1,04 begrenzt. Die Vorwärm- und die Streckzone in der Rahmenspannmaschine wurden auf etwa 155°C bzw. 149°C gehalten. Die nominellen Streckverhältnisse in der Streckzone der Rahmenspannmaschine betrugen 4,40 und 4,53 in Maschinen- bzw. Querrichtung.

[0220] Die Rahmenspannmaschine wurde so umgerüstet, dass unmittelbar nach der simultanen biaxialen Streckung eine zweite Streckung mit einem Streckverhältnis von 1,09 in Maschinenrichtung möglich war. Somit betrug das Gesamtstreckverhältnis in Maschinenrichtung  $1,04 \times 4,40 \times 1,09$  oder 4,99. Die tatsächlichen Streckverhältnisse, die anhand der Verschiebung von Farbmarkierungen auf den Bahnen gemessen wurden, betrugen 5,15 und 5,10 in Maschinen- bzw. Querrichtung. Die erste Thermofixierzone wurde auf etwa 210°C gehalten und die zweite Thermofixierzone wurde auf etwa 204°C gehalten. Die Kühlzone wurde auf etwa 66°C gehalten. Der Film wurde ähnlich wie bei den Beispielen 126–134 im eingespannten Zustand relaxiert, außer dass die gesamte Relaxation in der Kühlzone stattfand. Das nominelle Streckverhältnis in Querrichtung betrug nach der Relaxation 4,24.

[0221] Die Dicke, der Grünmodul, die Wärmeschrumpfung, die Trübung und die Oberflächenrauigkeit (durch Rodenstock) der Filme ist in Tabelle 22 dargestellt. Die Rauigkeitswerte sind jeweils für beide Filmseiten angegeben. In ihrem Aussehen waren beide Filme leicht trüb.

TABELLE 22

Bsp. Nr.	Dicke (Mil)	Grün-modul MR kpsi (10 <sup>6</sup> kPa)	Grün-modul QR kpsi (10 <sup>6</sup> kPa)	150 °C / 15 min Schrumpfung MR (%)	150 °C / 15 min Schrumpfung QR (%)	Trübung %	Roden-stock Ra (nm)	Roden-stock Rq (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

[0222] Die Werte zeigen, dass durch die Modifizierung der Folienanlage für eine „zweite Streckung“ erfolgreich zugbelastete Filme hergestellt wurden. Verglichen mit den Ergebnissen der Beispiele 126–134 in Tabelle 10 sind die Grünmoduln in Maschinenrichtung etwa 250–300 kpsi ( $1,02\text{--}2,07 \times 10^6$  kPa) höher, die Module in Querrichtung sind annähernd unverändert. Die Schrumpfung in MR ist, wie erwartet, etwas höher und die Schrumpfung in QR bleibt fast null. Die Trübung ist etwa die gleiche wie bei den besten Beispielen in Tabelle 10. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass durch das Verfahren dieser Beispiele mehrschichtige, zugbelastete Filme hergestellt werden können.

## BEISPIELE 252–259

[0223] Die folgenden Beispiele veranschaulichen, dass der Mehrschichteffekt der höheren Streckbarkeit sowohl für die sequentiellen Streckverfahren als auch die simultanen Streckverfahren gilt.

[0224] Die Gießbahnen der Beispiele 122 (25-schichtig, mehrschichtiger Film mit 80% PEN) und 237 (einschichtiges PEN) wurden verwendet, um die Frage zu klären, ob die höhere Streckbarkeit der mehrschichtigen Filme auch bei dem industriell gebräuchlicheren sequentiellen Streckverfahren gilt. Die Streckbedingungen waren die gleichen wie zuvor: 45 s Vorwärmung bei der Strecktemperatur, 100%/s Streckgeschwindigkeit in jeder Richtung. Die Probekörper wurden sequentiell erst in ursprünglicher Maschinenrichtung der Gießbahn, dann in Querrichtung getreckt, ohne eine Pause zwischen den Streckschritten.

[0225] Zuerst wurde das einschichtige PEN von Beispiel 237 untersucht, um sein Verhalten beim sequentiellen Strecken zu bestimmen. Die Vorwärm-/Strecktemperatur wurde in Schritten von 5°C von 120–150°C variiert. Bei jeder Temperatur wurde die Laborstreckvorrichtung so eingestellt, dass aufeinanderfolgend in beiden Richtungen auf das gleiche spezifische Streckverhältnis getreckt wurde. Wenn der Probekörper brach, wurde der Versuch mit geringeren Streckverhältnissen wiederholt. Wenn der Probekörper nicht brach, wurde der Versuch mit höheren Streckverhältnissen wiederholt. Das Streckverhältnis wurde um 0,1 Streckverhältnisseinheiten erhöht.

[0226] Wenn die Grenze zwischen erfolgreicher und erfolgloser Streckung festgestellt und wiederholt worden war, wurde der höchste erfolgreiche Wert des Streckverhältnisses als UBSR im sequentiellen Modus erachtet. Die Filme wurden auch hinsichtlich der Gleichmäßigkeit der Streckung bewertet. Jene, die als ungleichmäßig erachtet wurden, streckten sich in der zweiten oder Querrichtung typischerweise ungleichmäßig, was zu dicken und dünnen Streifen führte, die dann entlang der Maschinenrichtung verliefen. Die Ausnahme war Beispiel 252, welches sich in der ersten oder Maschinenrichtung ungleichmäßig streckte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 angegeben.

TABELLE 23

Beispiel Nr.	Strecktemperatur (°C)	UBSR	Bemerkung
252	120	4,0	Ungleichmäßig in MR
253	125	4,3	Gut
254	130	4,6	Gut
255	135	4,4	Ungleichmäßig in QR
256	140	4,0	Ungleichmäßig in QR
257	145	4,1	Ungleichmäßig in QR
258	150	4,4	Ungleichmäßig in QR

[0227] Diese Ergebnisse zeigen, dass die für die Streckbarkeit optimale Temperatur für PEN etwa 130°C ist. Dies stimmt mit dem gegenwärtigen Stand der Technik überein. Bei 130°C ist das UBSR im sequentiellen Modus am höchsten und der Film ist gleichmäßig. Das UBSR fällt ausgehend von 130°C in jeder Richtung ab, steigt jedoch bei 145–150°C wieder an, was die Auswirkungen dessen sind, dass das Strecken einer unkristallisierten aber überhitzten Bahn in das Strecken „einer Art Schmelze“ überzugehen beginnt.

[0228] Die mehrschichtige Probe wurde dann bei der für PEN optimalen Temperatur von 130°C unter Verwendung desselben Protokolls gestreckt. Dies ist Beispiel 259. Es wurde gefunden, dass das UBSR im sequentiellen Modus für die Gießbahn von Beispiel 122 über 5,0 liegt. Somit gilt der Mehrschichteffekt der höheren Streckbarkeit sowohl bei dem sequentiellen Streckverfahren als auch dem simultanen Verfahren zu.

[0229] Die vorstehende Beschreibung soll dem Fachmann zum Verständnis der vorliegenden Erfindung dienen und soll keine Beschränkung sein. Modifikationen innerhalb des Umfangs der Erfindung wird der Fachmann leicht erkennen. Deshalb sollte der Umfang der Erfindung nicht allein in Bezug auf die angefügten Ansprüche ausgelegt werden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Strecken, bei einer bestimmten Temperatur und Reckgeschwindigkeit, eines mehrschichtigen Films, der erste und dritte Schichten, und eine zwischen den ersten und dritten Schichten angeordnete zweite Schicht, umfassend einen Terephthalsäurepolyester, umfaßt, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Strecken in mindestens einer Richtung mit einem höheren Streckverhältnis erfolgt, als es bei derselben Temperatur und Reckgeschwindigkeit für einen monolithischen Film aus dem Terephthalsäurepolyester erreichbar ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei von den ersten und dritten Schichten mindestens eine aus einem Hochmodulmaterial besteht.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei von den ersten und dritten Schichten mindestens eine einen Modul in mindestens einer Richtung von mindestens etwa 6895 MPa (1000 kpsi) bei 25°C aufweist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei mindestens eine oder beide der ersten Schicht und der dritten Schicht einen Naphthalindicarbonsäurepolyester umfaßt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Film in mindestens zwei Richtungen mit höheren Streckverhältnissen gestreckt wird, als sie bei derselben Temperatur und Reckgeschwindigkeit für einen monolithischen Film aus dem Terephthalsäurepolyester erreichbar sind.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Film eine Vielzahl von Schichten umfaßt und wobei der Großteil dieser Vielzahl von Schichten in einer Reihenfolge angeordnet ist, bei welcher abwechselnd mindestens eine Schicht, die einen Naphthalindicarbonsäurepolyester umfaßt, und mindestens eine Schicht, die einen Terephthalsäurepolyester umfaßt, aufeinanderfolgen.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Film mindestens etwa 7 Schichten und stärker bevorzugt mindestens etwa 13 Schichten aufweist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei beide Oberflächenschichten des Films einen Naphthalindicarbonsäurepolyester umfassen.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, ferner umfassend das Vorwärmen des Films vor dem Strecken für mindestens etwa 15 s und stärker bevorzugt mindestens etwa 30 s.
10. Verfahren gemäß Anspruch 1, ferner umfassend das Vorwärmen des Films vor dem Strecken für etwa 15 bis etwa 30 s oder für etwa 30 bis etwa 45 s.
11. Verfahren gemäß Anspruch 9, ferner umfassend das Vorwärmen des Films bei einer Temperatur von mindestens etwa 120°C oder bei einer Temperatur im Bereich von etwa 150°C bis etwa 168°C und stärker bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von etwa 150°C bis etwa 160°C.
12. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Film bei einer Temperatur zwischen etwa 150°C und etwa 160°C gestreckt wird.
13. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der gestreckte Film einen reversiblen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von weniger als 17,7 ppm/°C, stärker bevorzugt weniger als 6,1 ppm/°C und am meisten bevorzugt weniger als 4,7 ppm/°C aufweist.
14. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der gestreckte Film einen reversiblen hygroskopischen Ausdehnungskoeffizienten von weniger als 10,1 ppm/% rel. Feuchtigkeit, stärker bevorzugt weniger als 9,8 ppm/% rel. Feuchtigkeit und am meisten bevorzugt weniger als 9,3 ppm/% rel. Feuchtigkeit aufweist.
15. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei der Film mindestens etwa 40 Gew.% des Naphthalindicarbonsäurepolyesters und mindestens etwa 5 Gew.% des Terephthalsäurepolyesters umfaßt.
16. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei der Film etwa 60 bis etwa 80 Gew.% des Naphthalindicarbonsäurepolyesters und etwa 20 bis etwa 40 Gew.% des Terephthalsäurepolyesters umfaßt.
17. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der gestreckte Film ein tatsächliches Streckverhältnis von mehr als 5,1 aufweist.
18. Verfahren gemäß Anspruch 17, wobei der gestreckte Film ein tatsächliches Maxiales Streckverhältnis von mehr als etwa 5,4 aufweist.
19. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei der Youngsche Modul des gestreckten Film in mindestens einer Richtung größer als 7446 MPa (1080 kpsi), stärker bevorzugt größer als etwa 7929 MPa (1150 kpsi) und am meisten bevorzugt größer als 8136 MPa (1180 kpsi) ist.
20. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei der Modul des gestreckten Films nach einer Thermofixierung größer als 8618 MPa (1250 kpsi) in mindestens einer Richtung ist.
21. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der gestreckte Film einen Youngschen Modul in mindestens einer Richtung von mindestens 8963 MPa (1300 kpsi) aufweist.
22. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Terephthalsäurepolyester eine Grenzviskosität im Bereich von etwa 0,6 bis etwa 1,1 dl/g aufweist.
23. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei der Naphthalindicarbonsäurepolyester eine Grenzviskosität von weniger als etwa 0,52 dl/g aufweist.
24. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei der Naphthalindicarbonsäurepolyester eine Grenzviskosität von mindestens etwa 0,53 dl/g aufweist.
25. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der gestreckte Film, wenn er für 15 min auf 150°C erwärmt wurde, eine reversible Wärmeschrumpfung in Querrichtung von weniger als etwa 2% und stärker bevorzugt weniger als etwa 0,1% aufweist.
26. Verfahren zum Strecken, bei einer bestimmten Temperatur und Reckgeschwindigkeit,

eines mehrschichtigen Films, der erste und dritte Schichten, und eine zwischen den ersten und dritten Schichten angeordnete zweite Schicht, umfassend einen Naphthalindicarbonsäurepolyester, umfaßt, dadurch gekennzeichnet, dass das Strecken in mindestens einer Richtung mit einem höheren Streckverhältnis erfolgt, als es bei derselben Temperatur und Reckgeschwindigkeit für einen monolithischen Film aus dem Naphthalindicarbonsäurepolyester erreichbar ist.

27. Verfahren gemäß Anspruch 26, wobei der mehrschichtige Film eine Vielzahl von Schichten umfaßt, die etwa 70 bis etwa 95 Gew.-% eines Naphthalindicarbonsäurepolyesters und etwa 5 bis etwa 30 Gew.-% eines Terephthalsäurepolyesters umfassen.

Es folgen 22 Blatt Zeichnungen

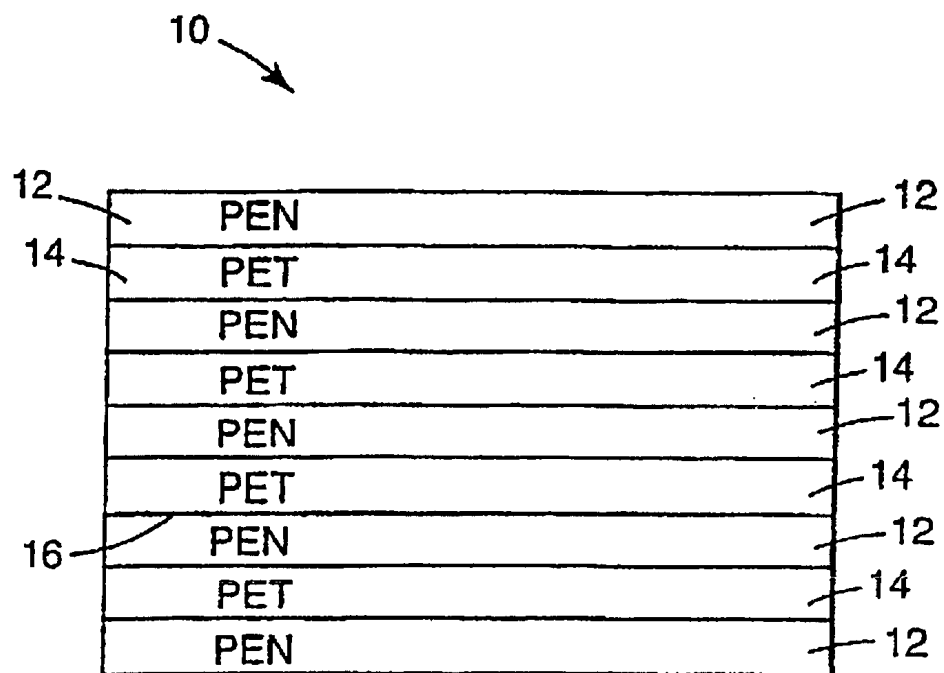


Fig. 1a

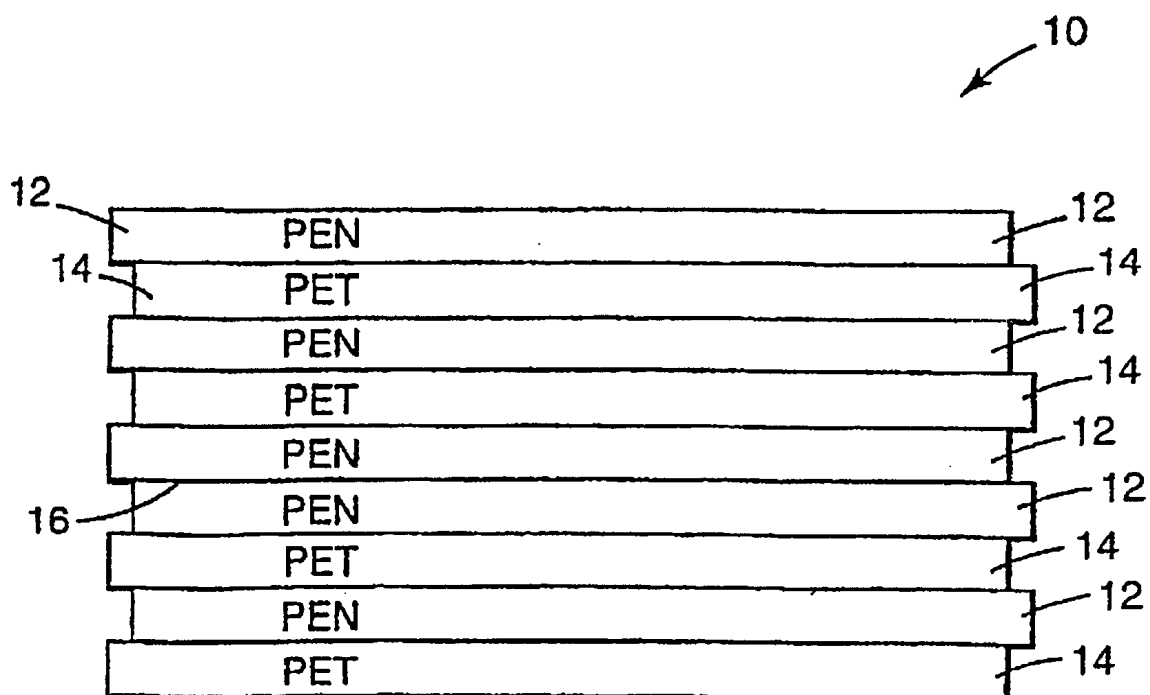
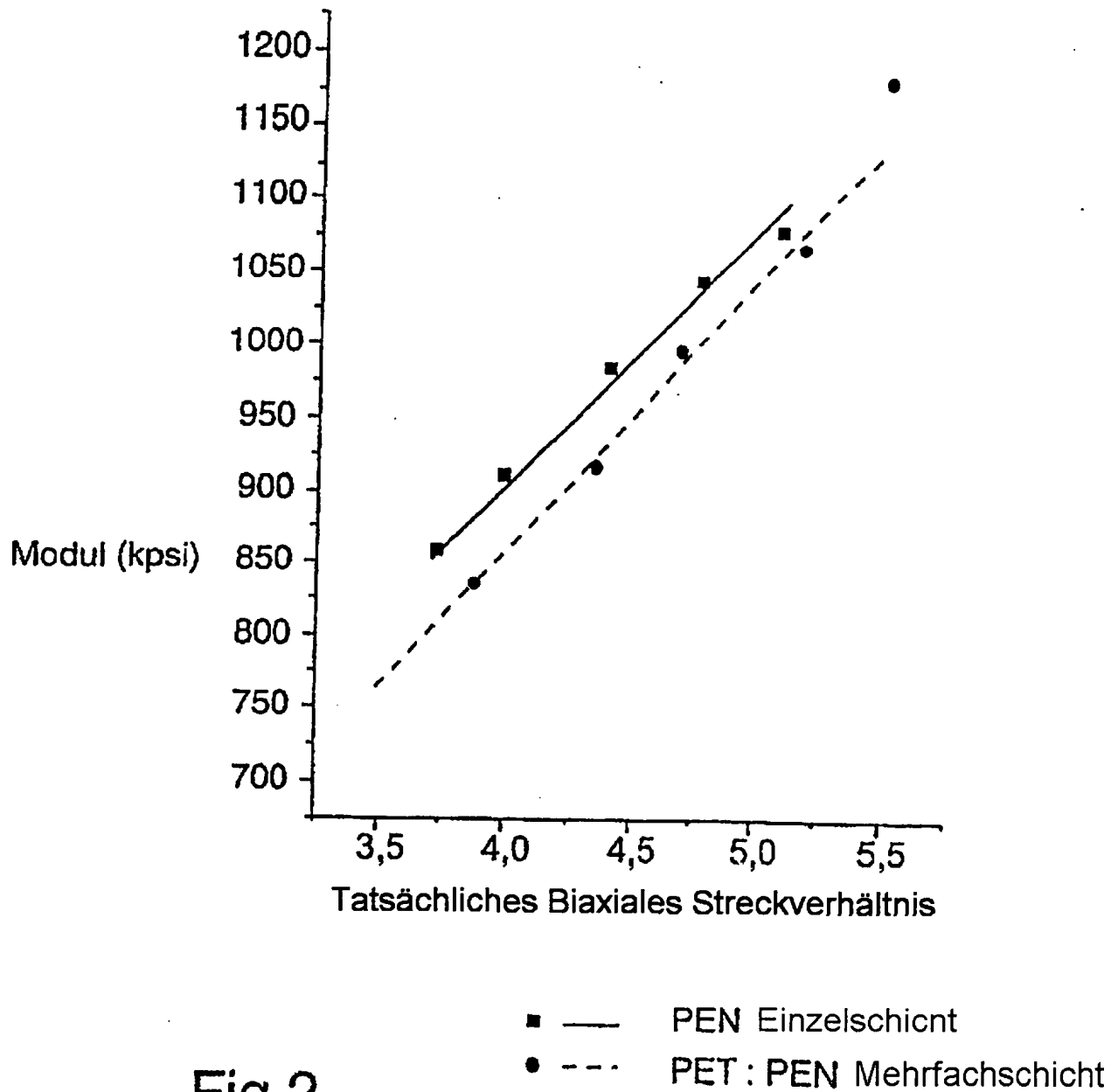


Fig. 1b





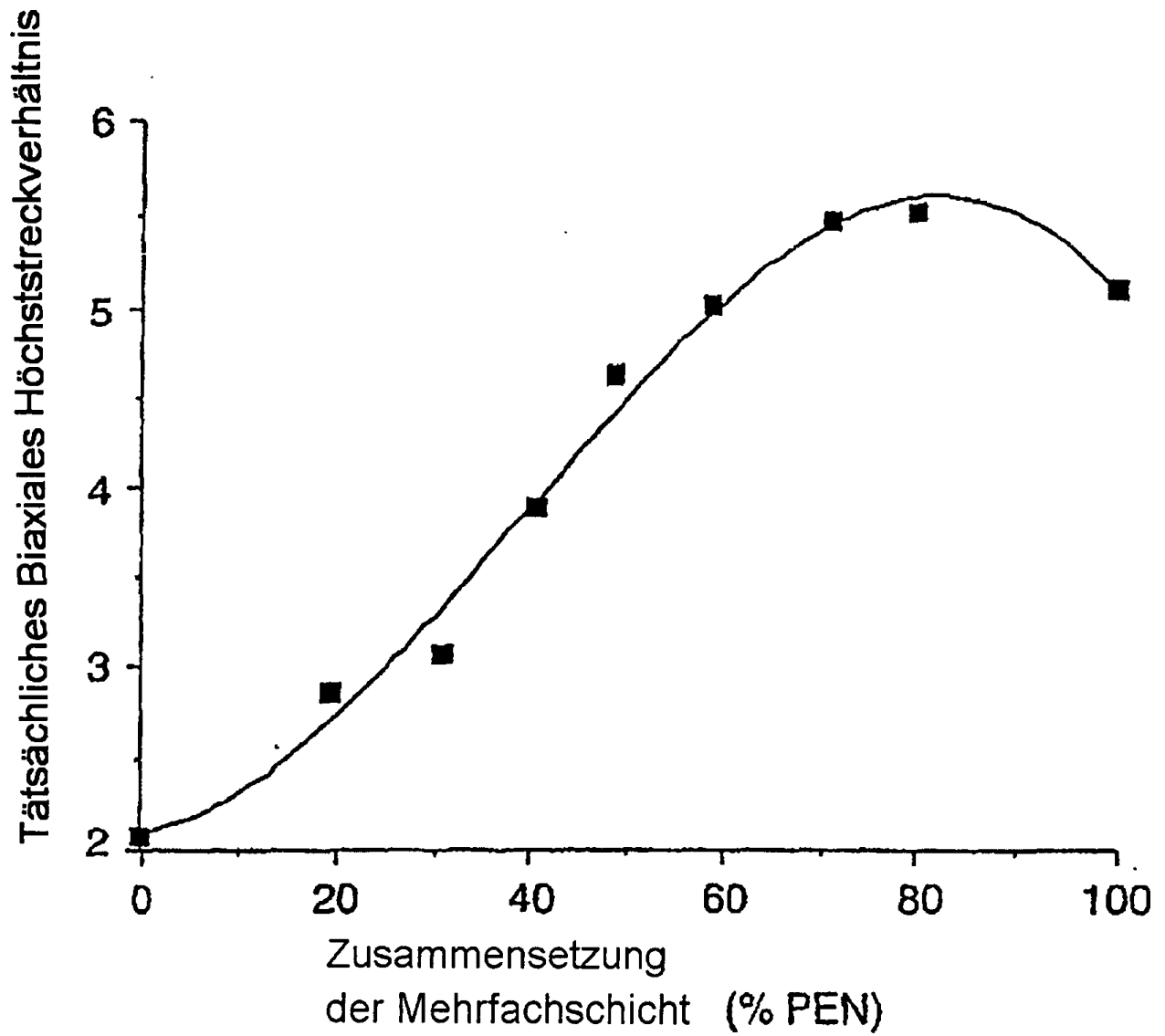


Fig.3

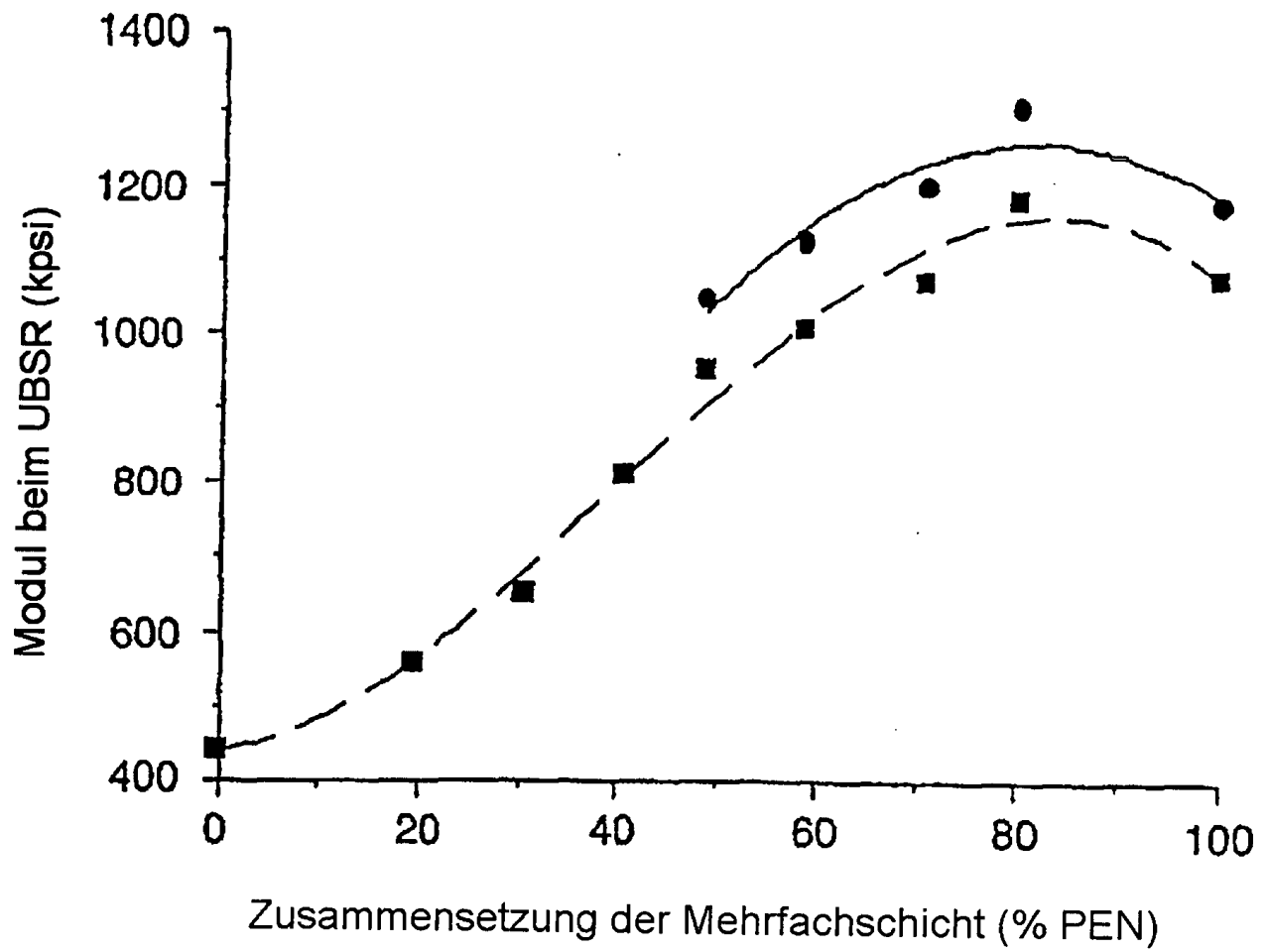


Fig.4

■ — Keine Thermofixierung  
● - - Thermofixierung

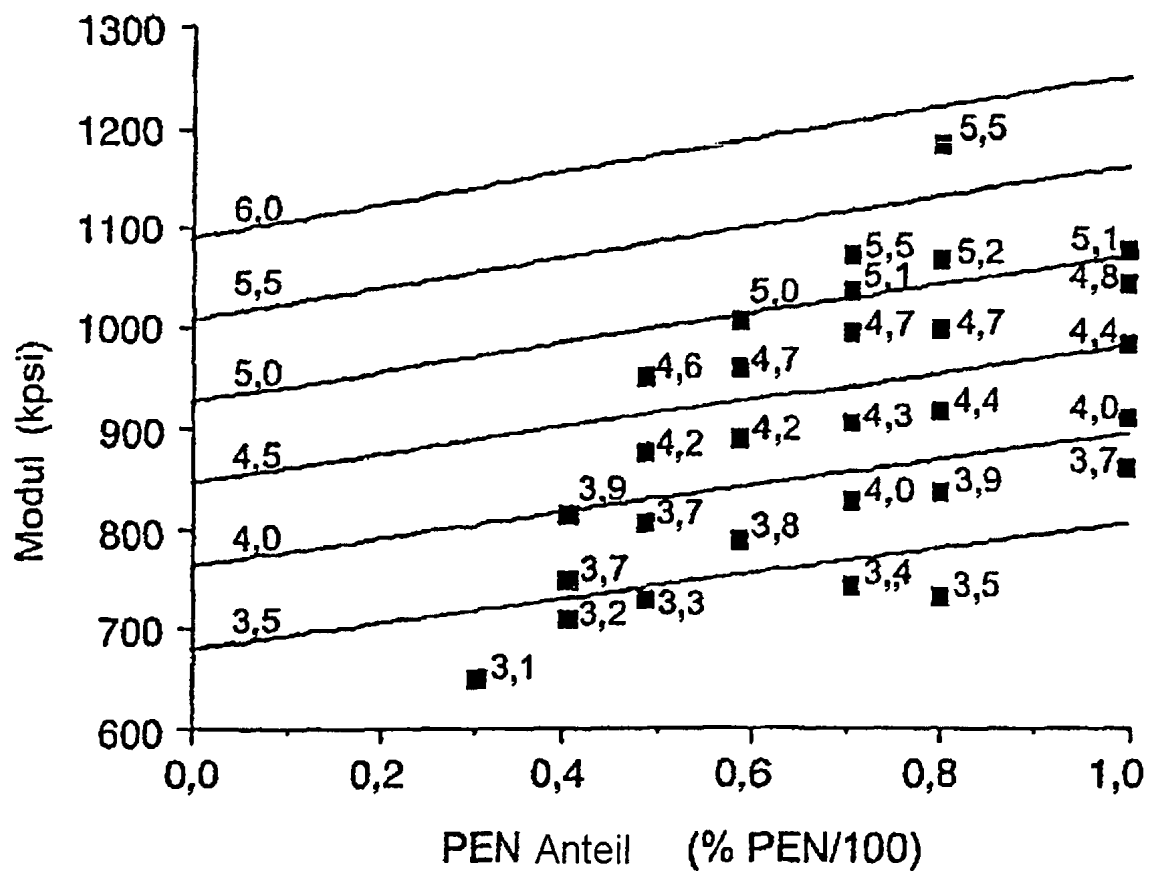
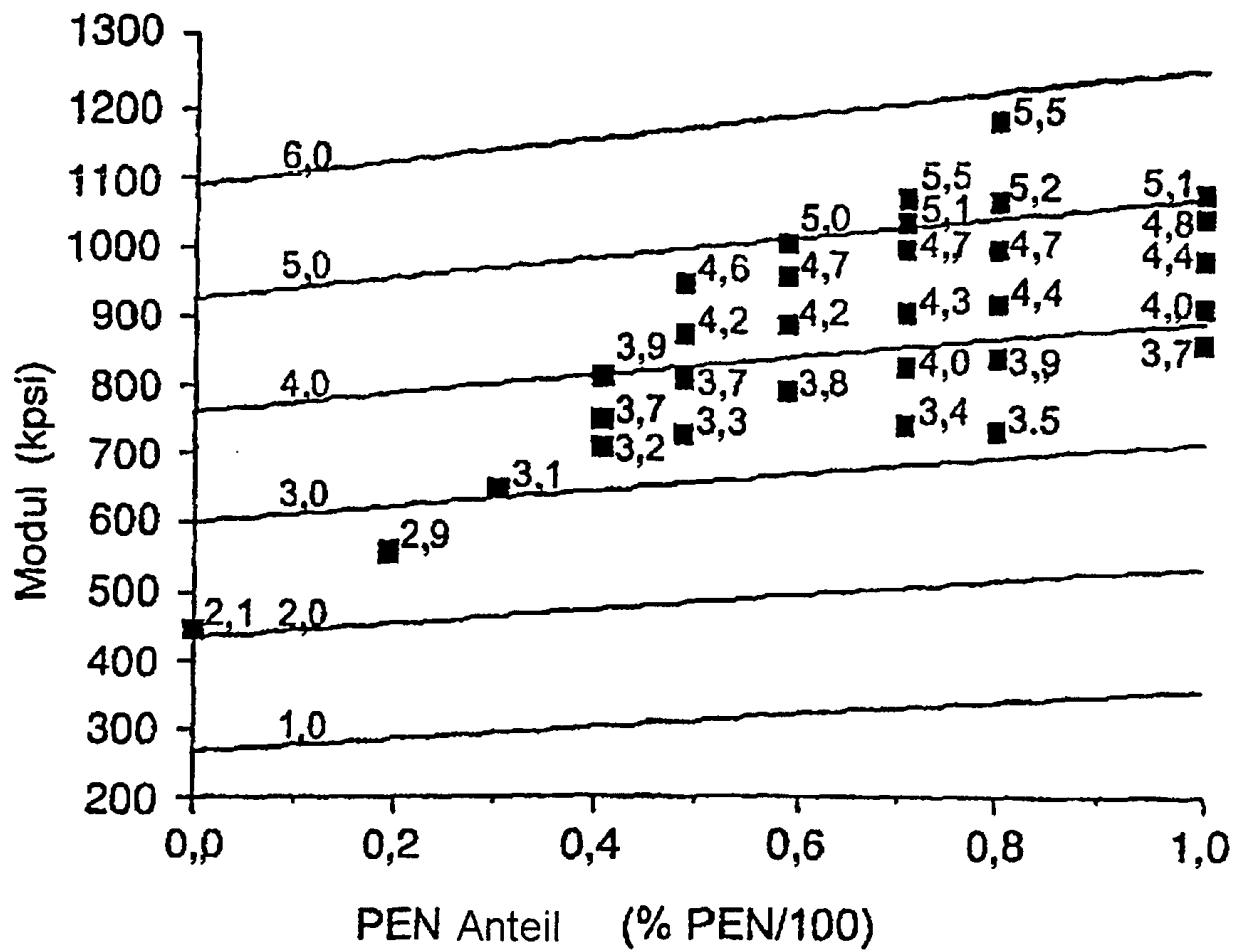


Fig.5

— Anpassung an das Zweifach-Lineare Modell



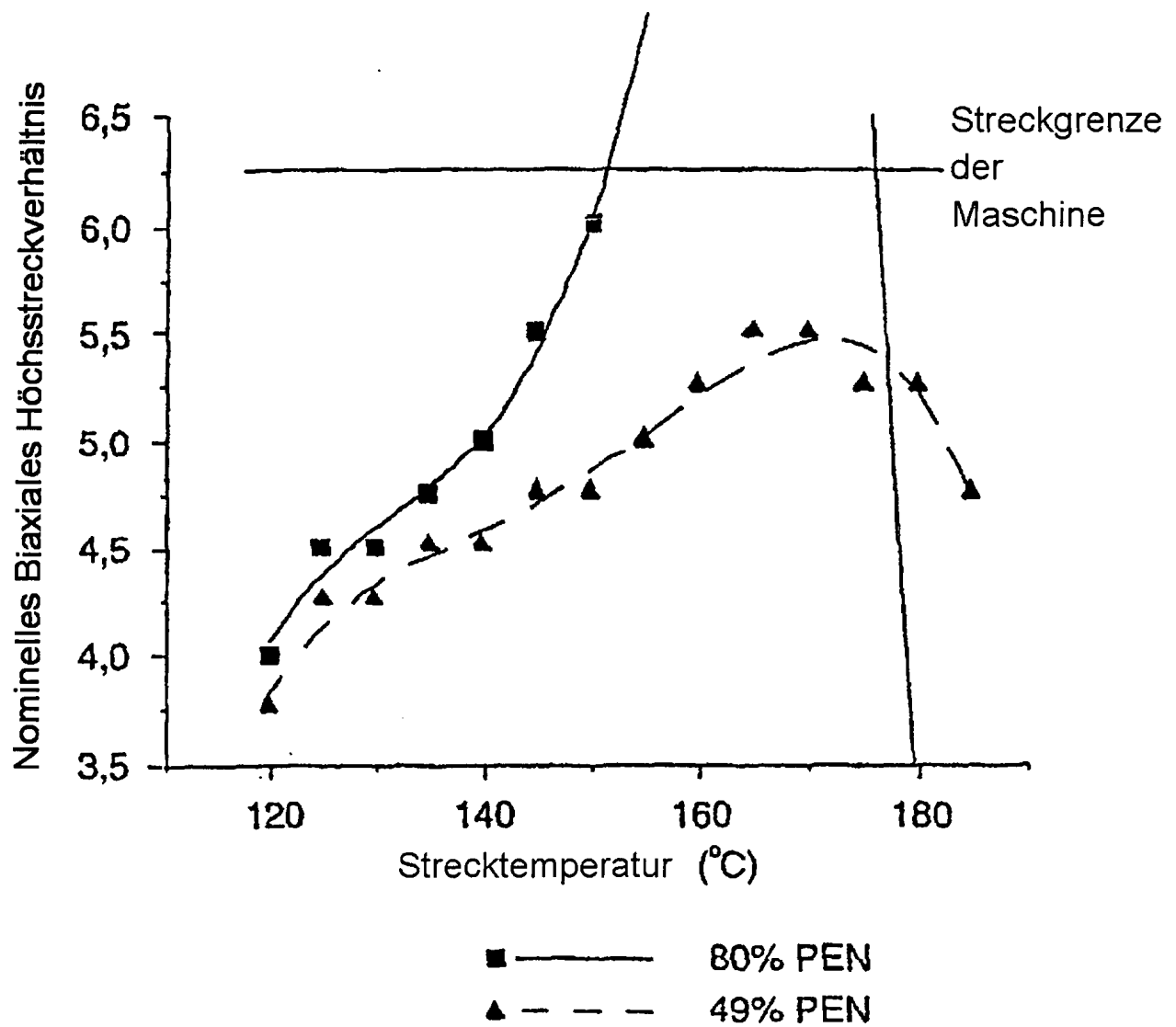


Fig.7

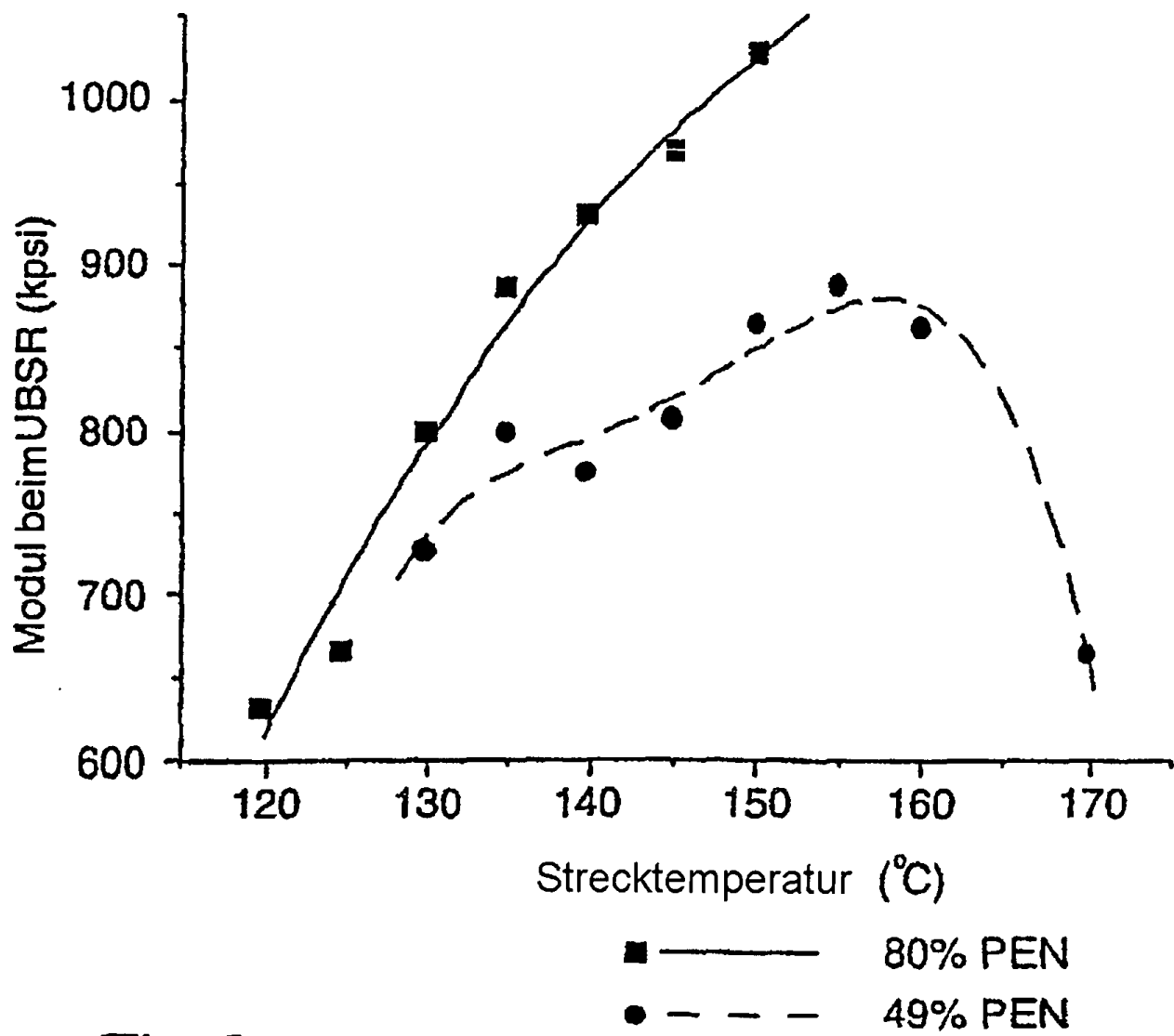


Fig.8

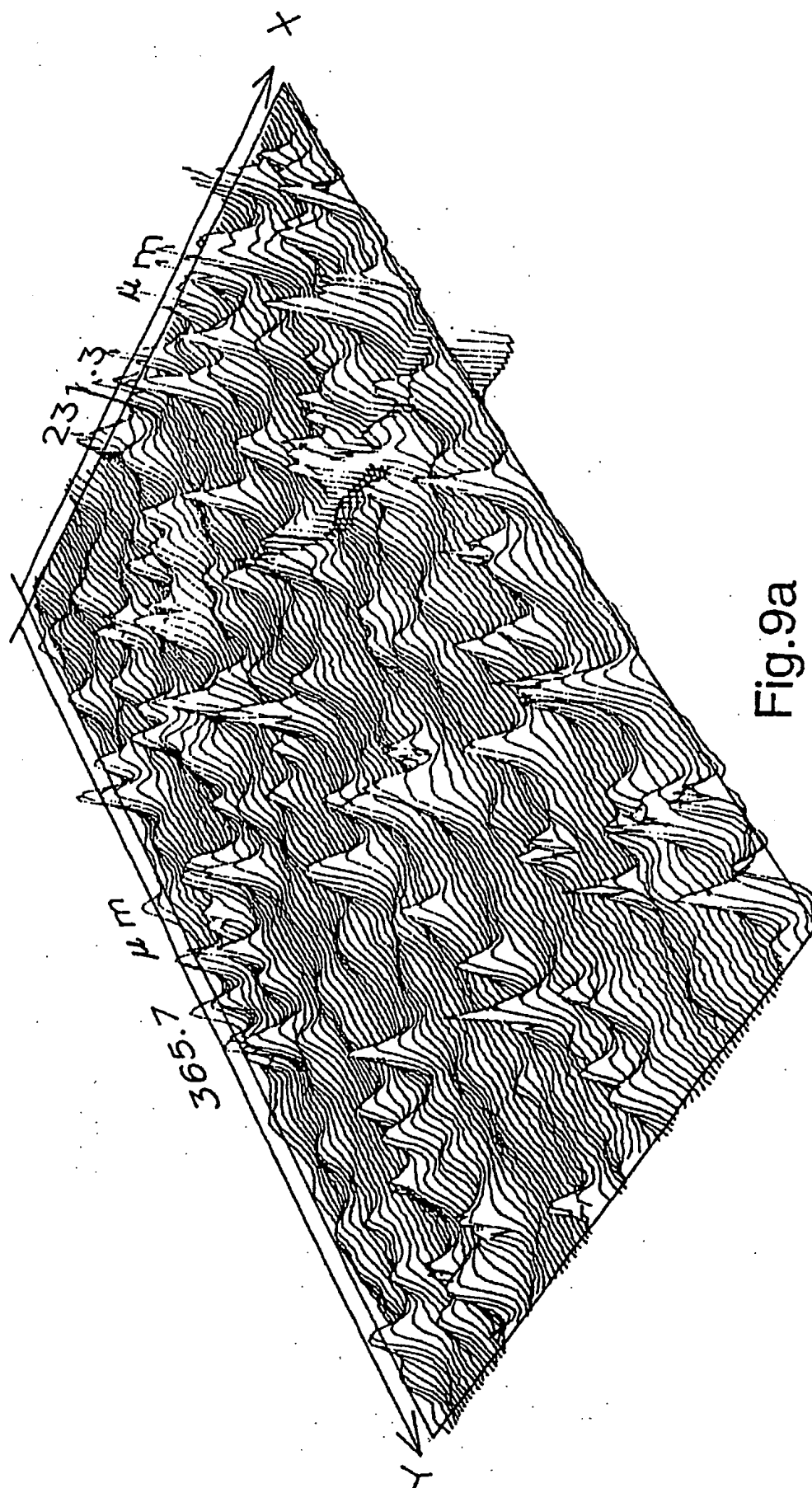


Fig.9a

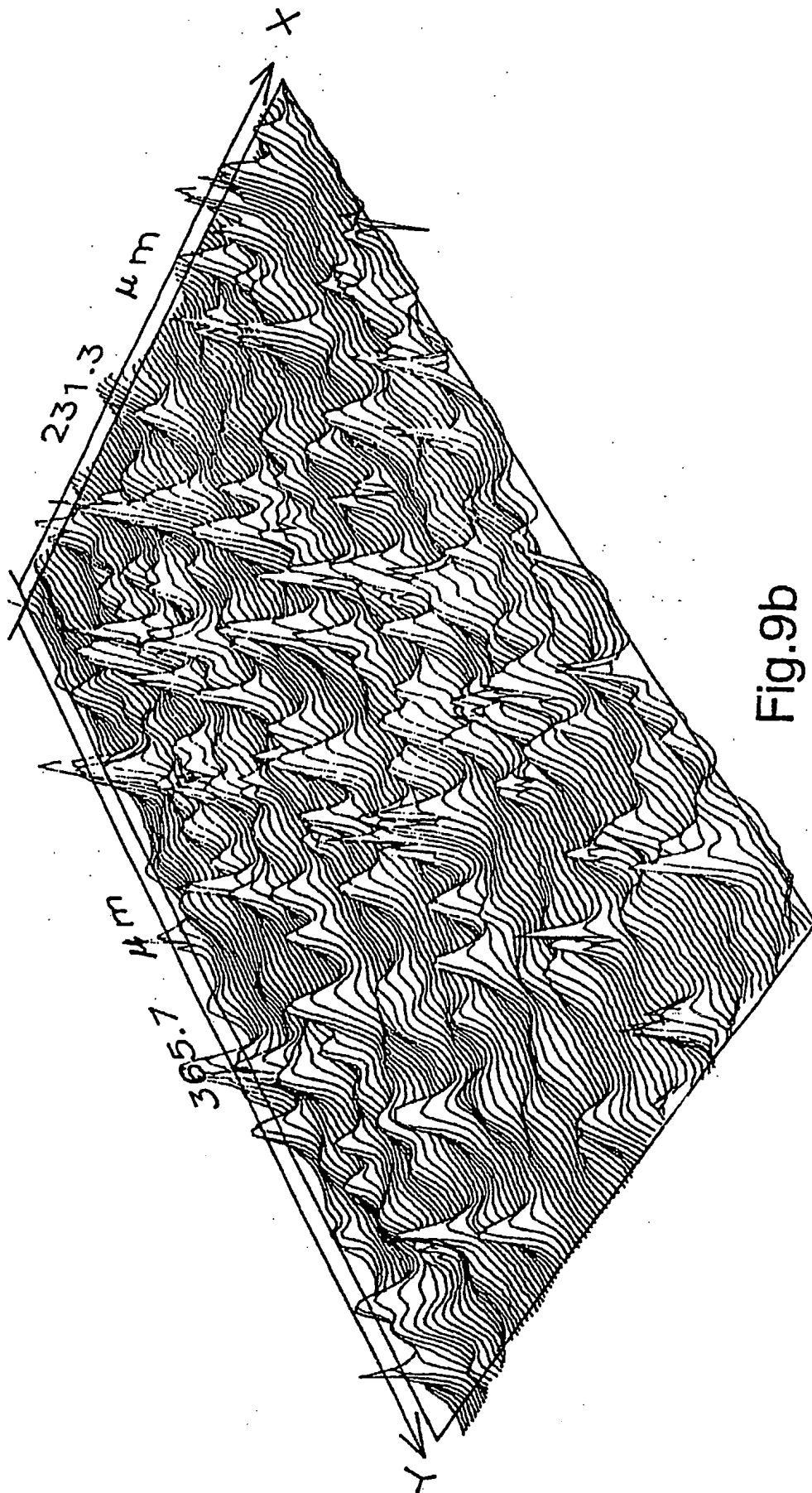


Fig.9b



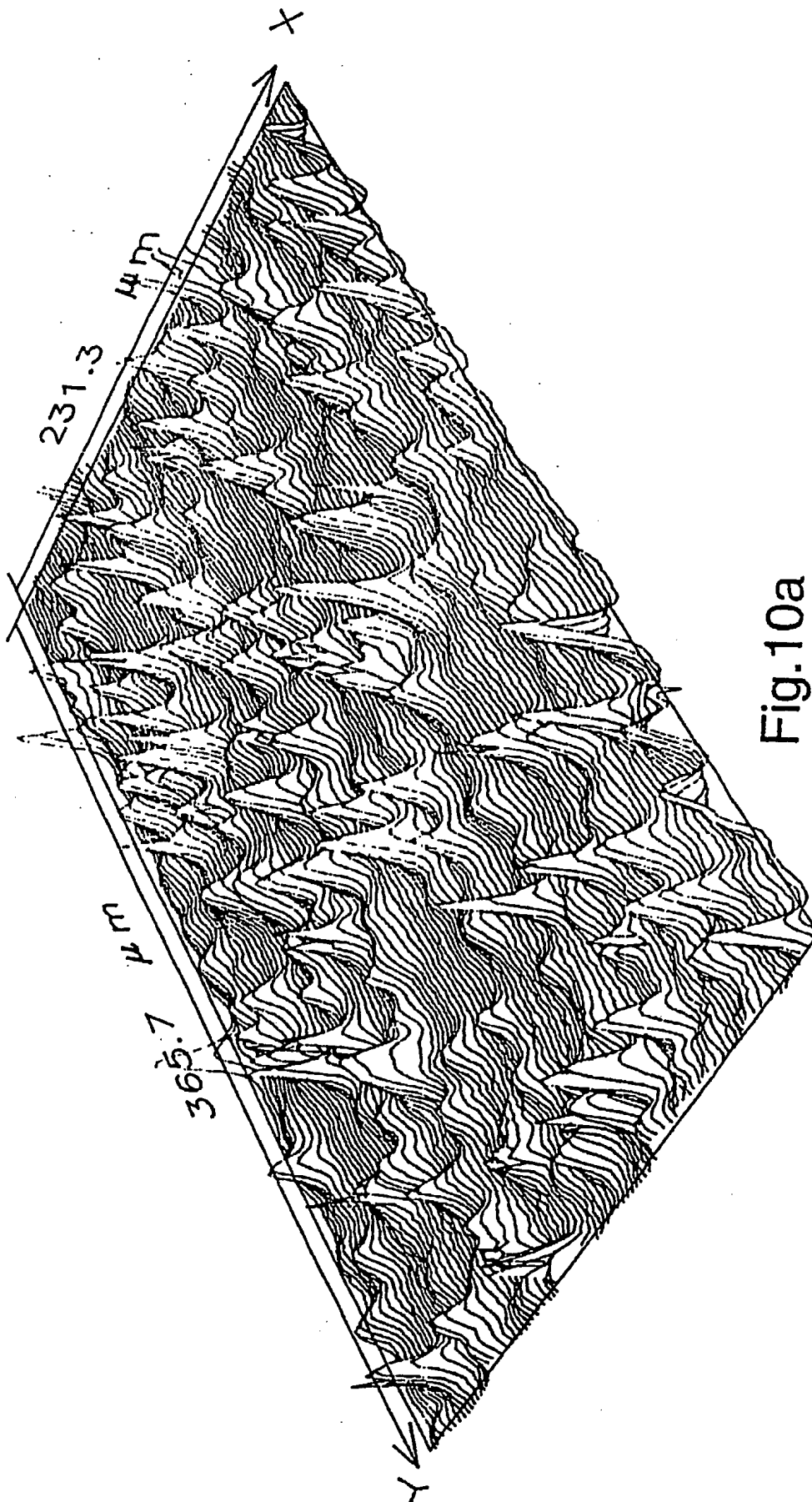


Fig.10a

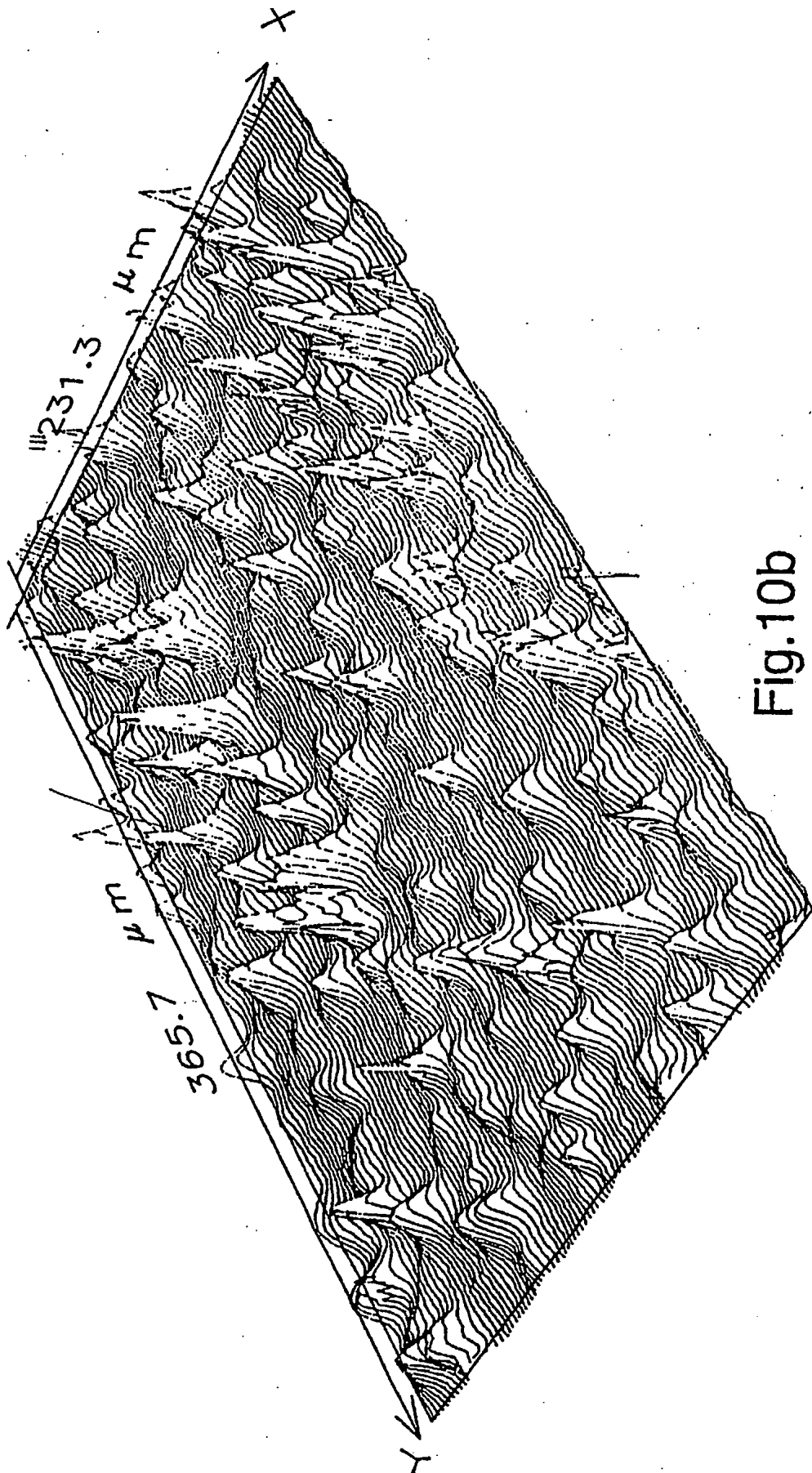


Fig.10b

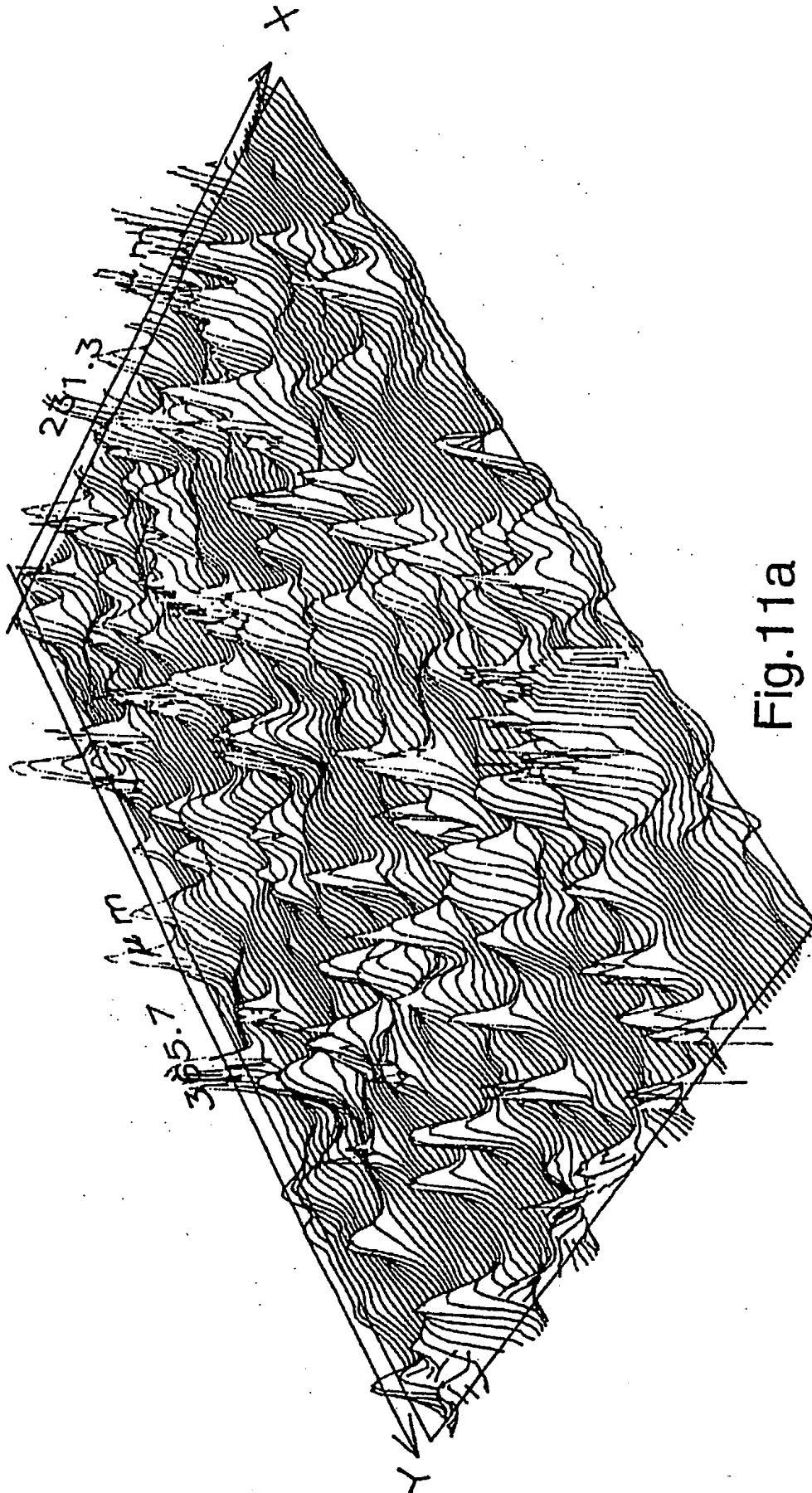
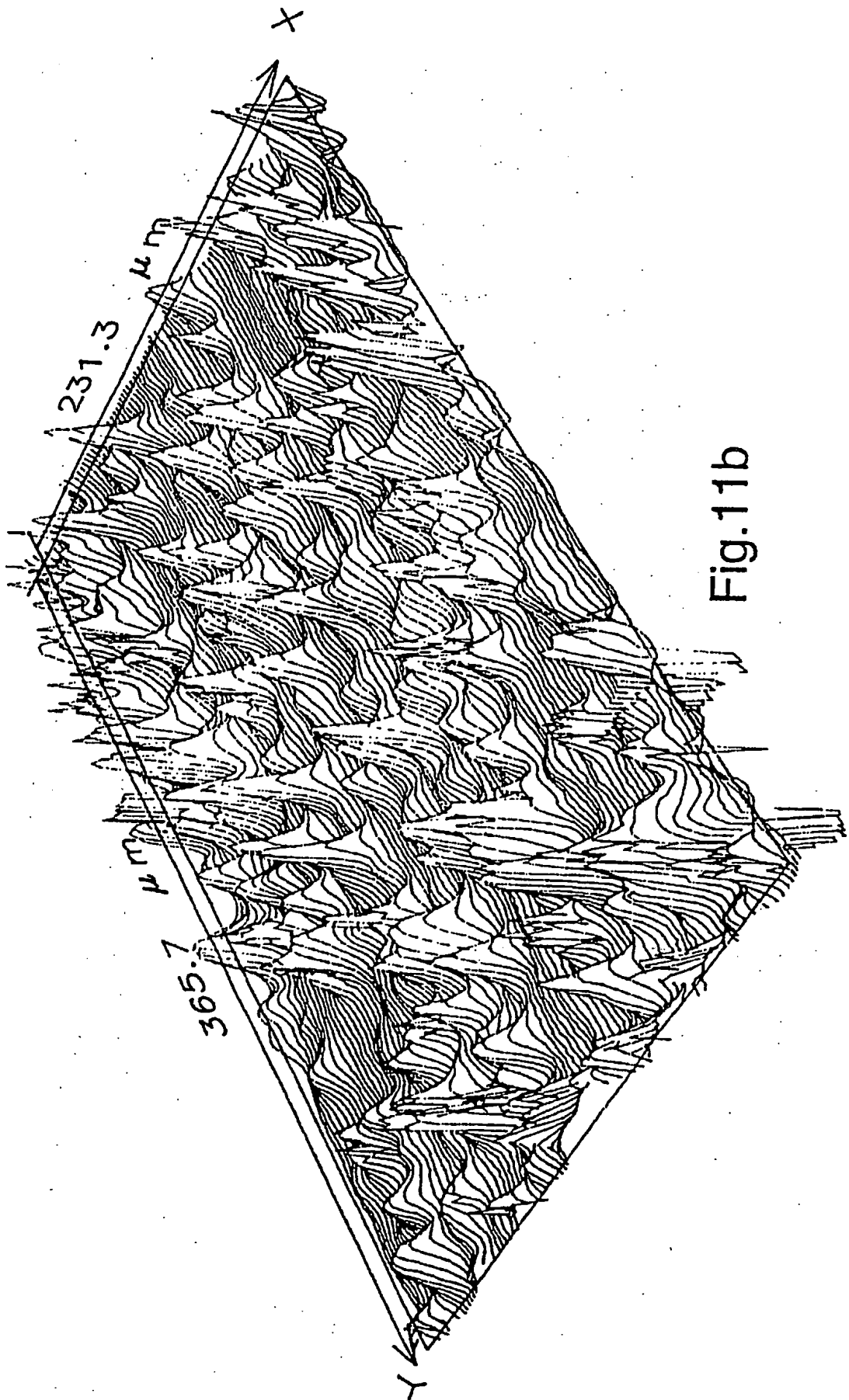


Fig.11a



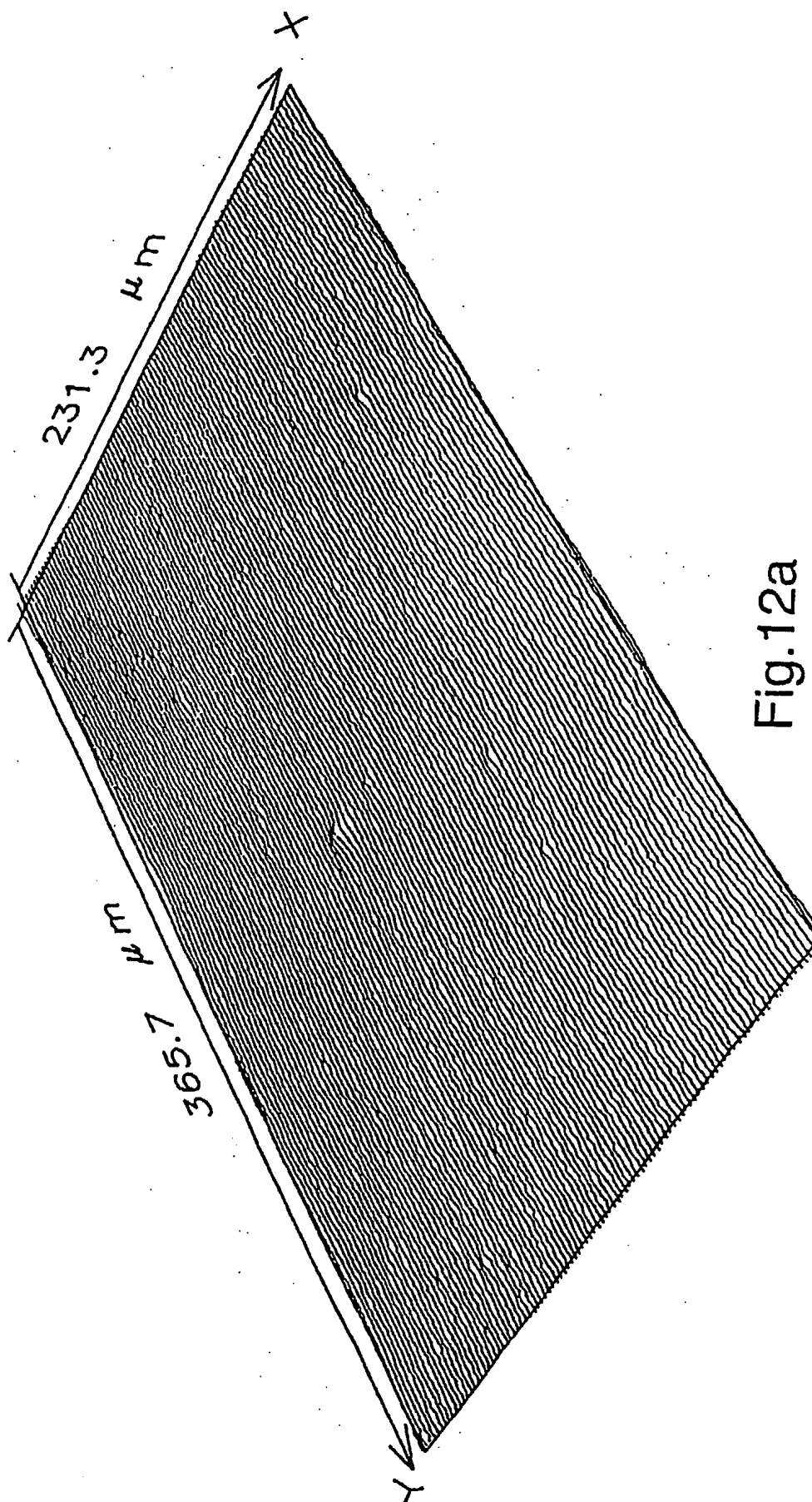


Fig.12a

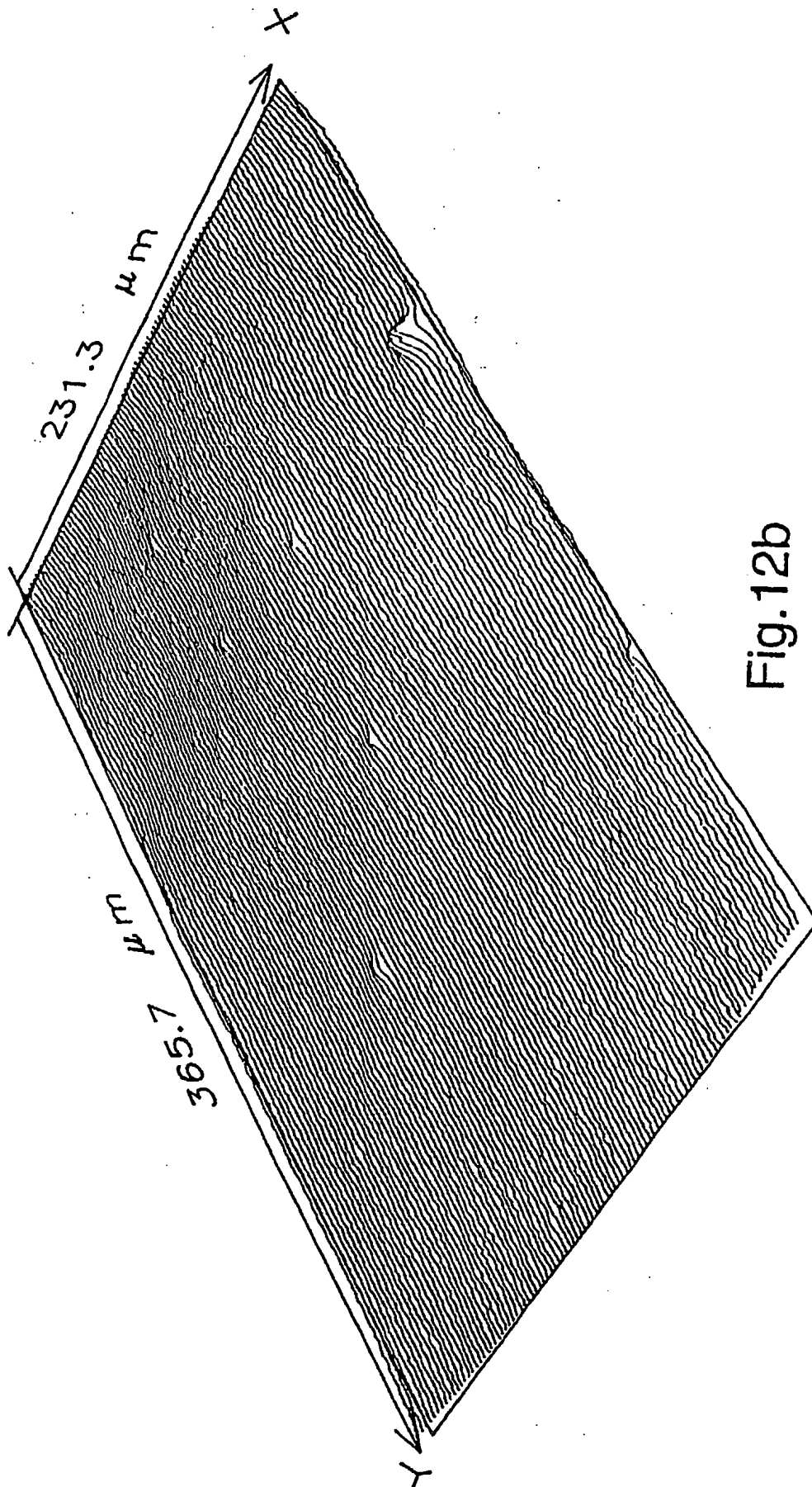


Fig.12b

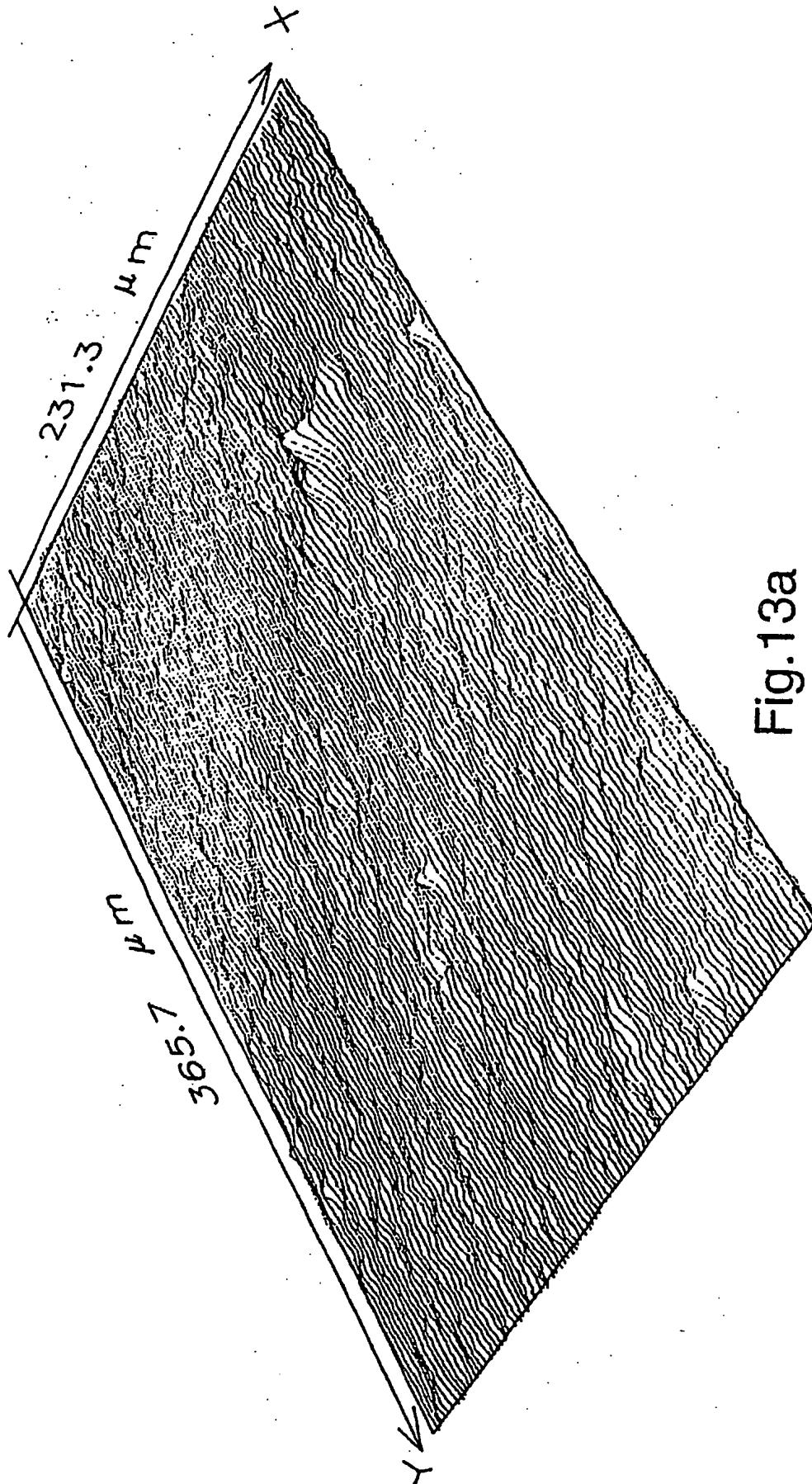


Fig.13a

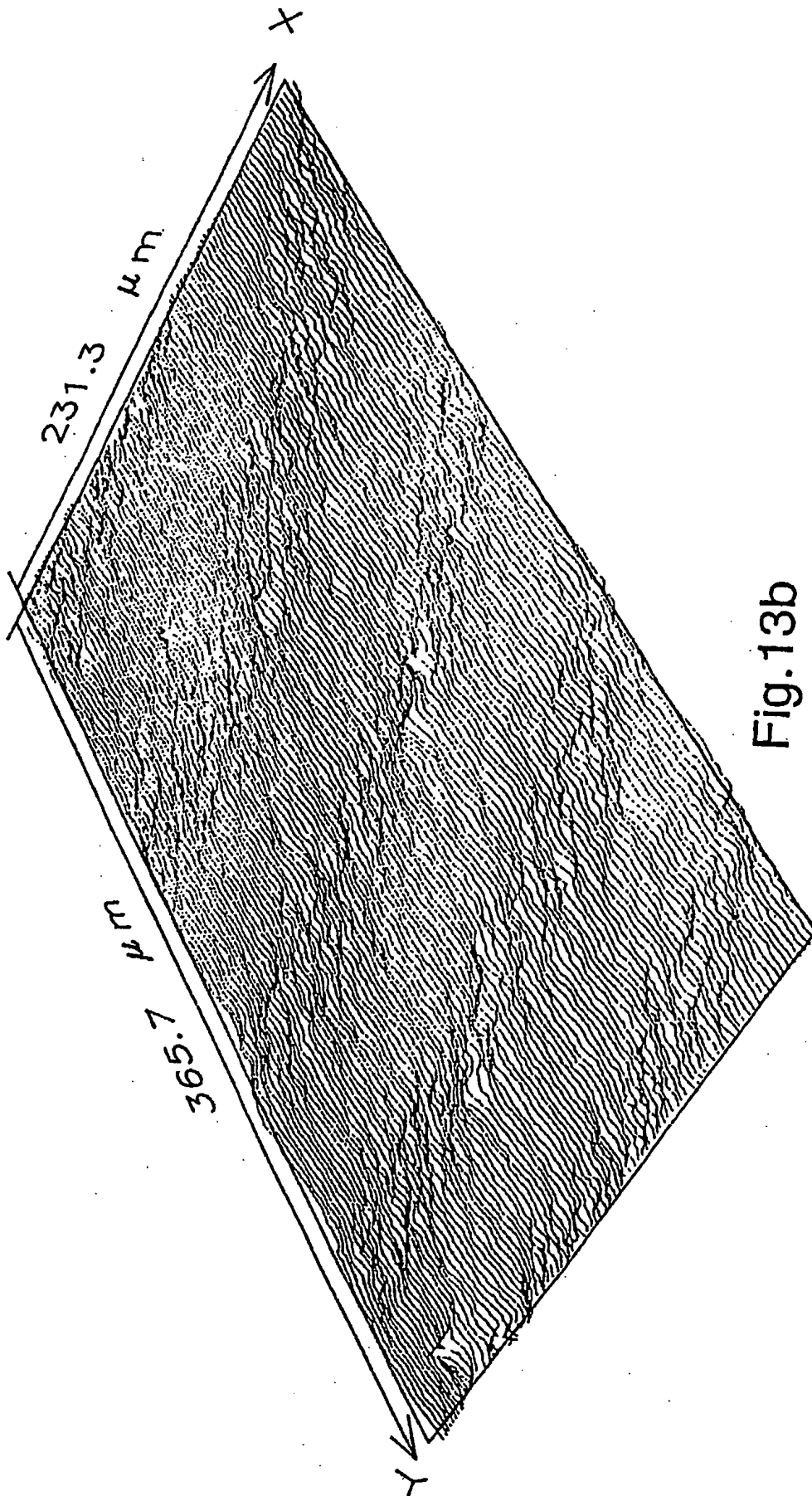


Fig.13b



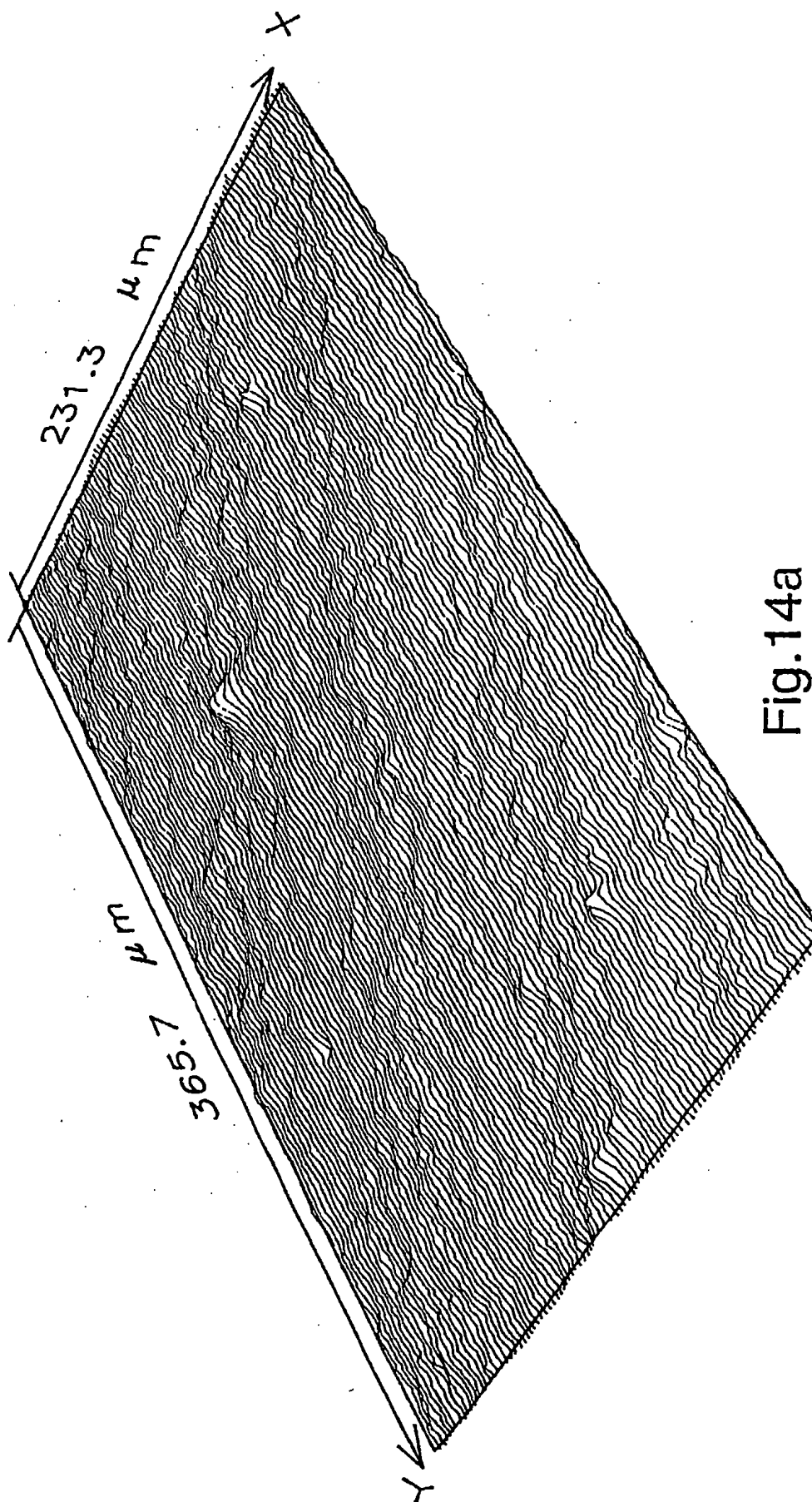


Fig.14a

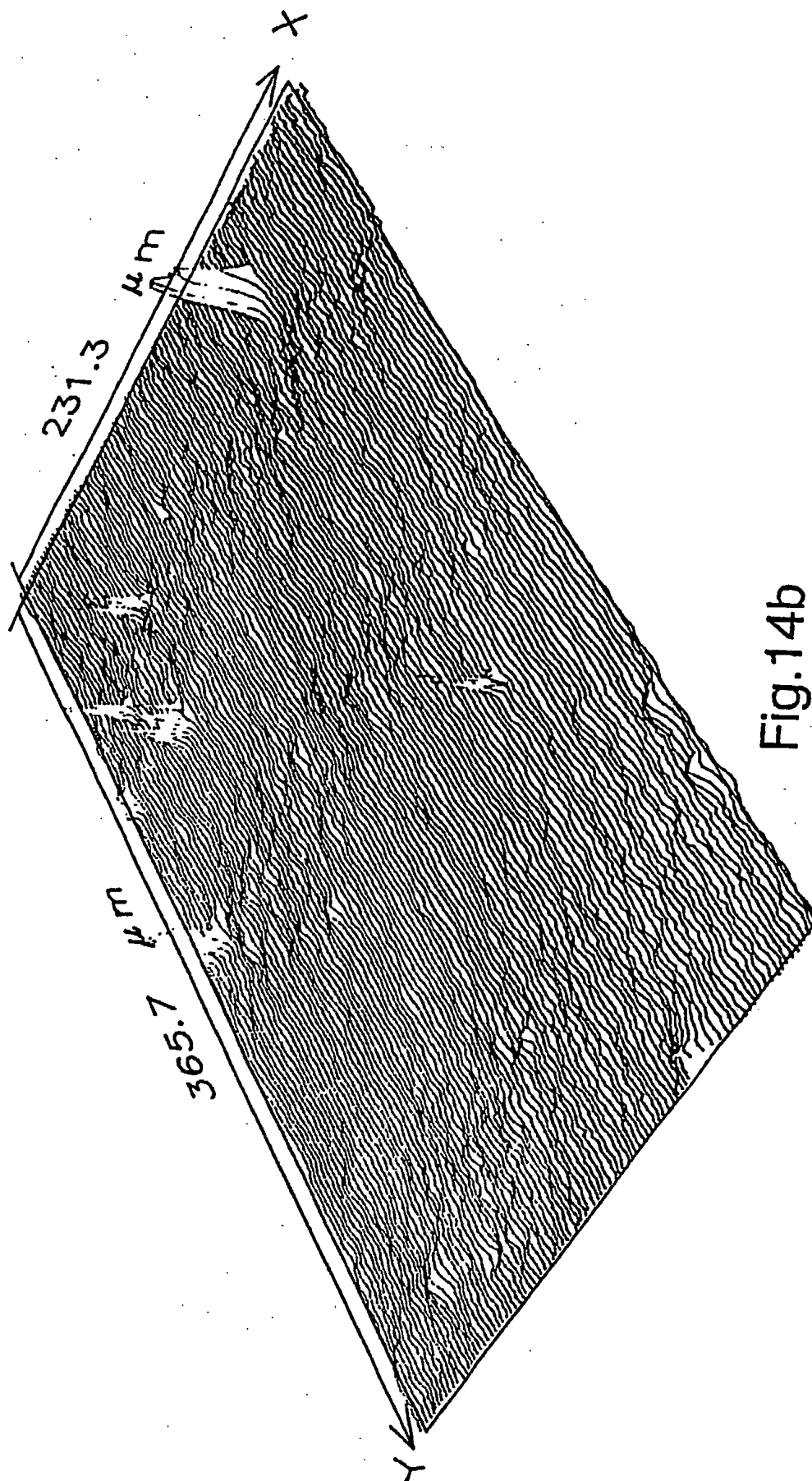


Fig.14b

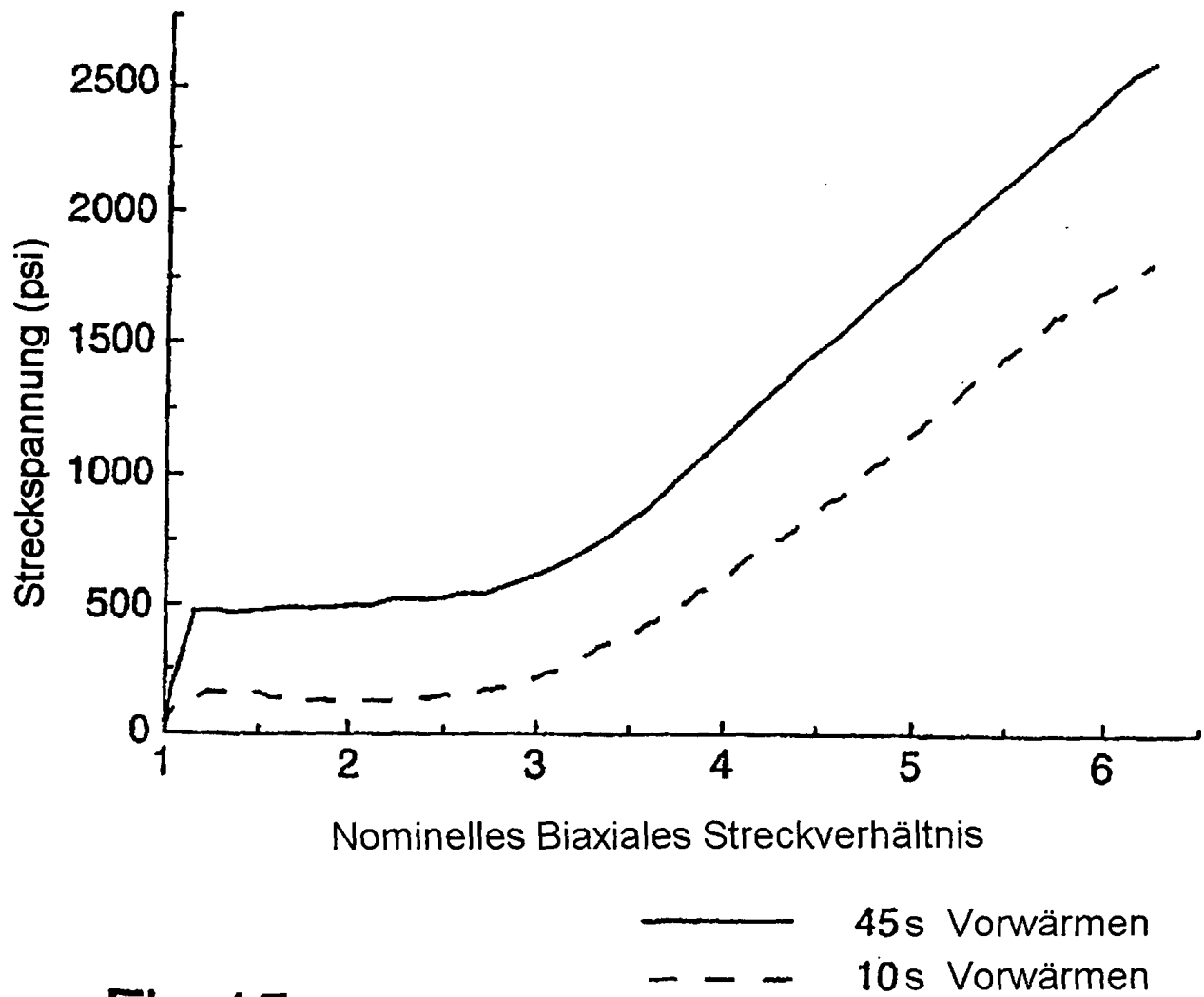


Fig.15

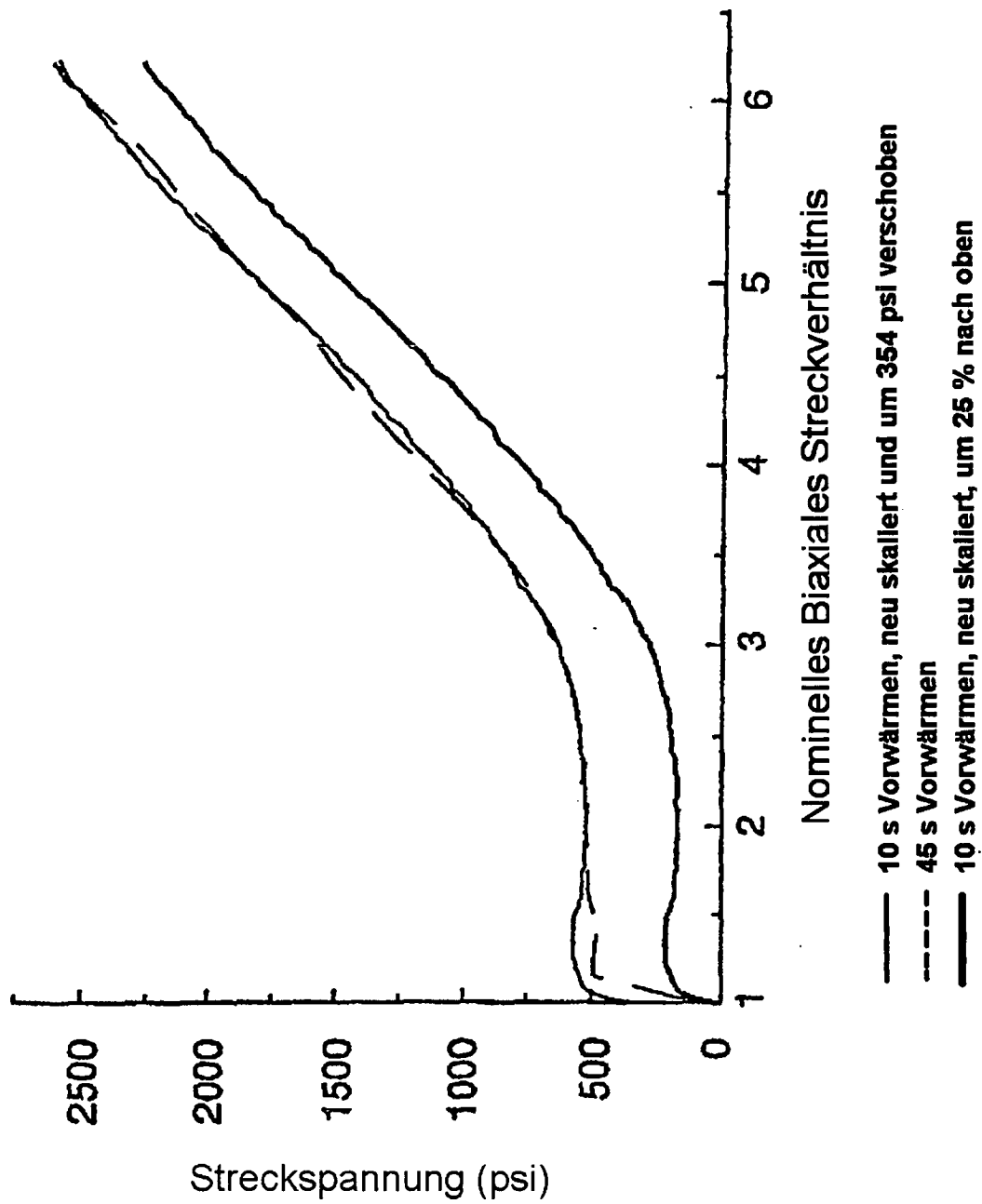


Fig.16