(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 295 494 A2**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **88108730.8**

(51) Int. Cl.4: **H04R 7/12**

(22) Anmeldetag: **01.06.88**

(30) Priorität: **13.06.87 DE 3719879**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.12.88 Patentblatt 88/51

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(71) Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Wank, Joachim, Dipl.-Ing.**
Zülpicher Strasse 7
D-4047 Dormagen 5(DE)
Erfinder: **Freitag, Dieter, Dr.**
Hasenheide 1
D-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: **Waldenrath, Werner, Dipl.-Ing.**
Maastrichter Strasse 40
D-5000 Köln 1(DE)
Erfinder: **Burkhardt, Claus, Dr.**
Hasenheide 12
D-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: **Schmoranzer, Hans-Wolfgang, Dipl.-Ing.**
Bengbruchstrasse 14
D-4156 Willich 4(DE)

(54) Mehrschichtfolien für Lautsprechermembransysteme.

(57) Mehrschichtfolien einer Dicke von 0,05 bis 0,7 mm, bestehend aus einer 0,02 bis 0,6 mm dicken thermoplastischen Kunststoff- oder metallischen Folie mit einem E-Modul von 1000 bis 200000 MPa, einer 0,01 bis 0,3 mm dicken Folie aus thermoplastisch verarbeitbarem Material mit einem mechanischen Verlustfaktor tan δ im Temperaturbereich -40 bis +200 °C zwischen 10^{-2} und 10^{1} und einer 0,05 bis 0,1 mm dicken thermoplastischen Siegelschicht, deren mechanischer Verlustfaktor tan δ im Temperaturbereich -40 bis 200 °C zwischen 10^{-2} und 10^{2} liegt, sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Lautsprechenmembranen oder -konen.

EP 0 295 494 A2

Mehrschichtfolien für Lautsprechermembransystemen

Gegenstand der Erfindung sind Mehrschichtfolien einer Dicke von 50 bis 700 µm bestehend aus

I. einer 0,02 bis 0,6 mm dicken Folie mit einem E-Modul von 1000 bis 200000 MPa, vorzugsweise 1500 bis 5000 MPa

II. einer 0,01 bis 0,3 mm dicken Folie aus thermoplastisch verarbeitbarem Material deren mechanischer Verlustfaktor tan δ im Temperaturbereich -40 bis +200 °C, insbesondere -40 bis +160 °C zwischen 10^{-2} und 10^{1} liegt und gegebenenfalls

III. einer 0,05 bis 0,1 mm dicken thermoplastichen Siegelschicht deren mechanischer Verlustfaktor tan δ im Temperaturbereich -40 bis +200 °C zwischen 10^{-2} und 10^{2} liegt.

Erfindungsgemäß geeignete Folien I mit einem E-Modul von 1000 bis 200000 MPa sind solche aus bekannten thermo plastischen Kunststoffen wie Celluloseester, aromatischen Polycarbonaten, aromatischen Polyarylsulfonen, Polyphenylensulfid sowie aus bekannten metallischen Werkstoffen mit einer Dichte ≤5 g/cm³, bevorzugt ≤4 g/cm³ wie Titan, Magnesium, Aluminium oder deren Legierungen.

Erfindungsgemäß besonders geeignete Folien I sind solche aus thermoplastischen aromatischen Polycarbonaten mit Molekulargewichten $\overline{M}_w$ - (Gewichtsmittel) von 25 000 bis 200 000, vorzugsweise von 30 000 bis 120 000 und insbesondere von 30 000 bis 80 000 ($\overline{M}_w$ ermittelt aus der relativen Viskosität η_{rel} in CH_2Cl_2 bei 20 °C bei einer Konzentration von 0,5 g pro 100 ml). Weitere erfindungsgemäß geeignete Folien I aus thermoplastischen Kunststoffen sind solche aus bekannten, thermoplastischen Polyarylsulfonen, welche linear (vgl. DE-OS 27 35 144) oder verzweigt (vgl. DE-OS 27 35 092 und DE-OS 23 05 413) sein können.

Besonders geeignete lineare Polyarylsulfone sind bekannte aromatische Polysulfone oder Polyethersulfone mit Molekulargewichten $\overline{M}_w$ - (Gewichtsmittel gemessen durch Lichtstreuung) zwischen etwa 15 000 und etwa 55 000, vorzugsweise zwischen etwa 20 000 und etwa 40 000. Solche Polyarylsulfone sind beispielsweise in DE-OS 17 19 244 und US-PS 33 65 517 beschrieben.

Geeignete verzweigte Polyarylsulfone sind insbesondere die verzweigten Polyarylethersulfone gemäß DE-OS 23 05 413 und US-PS 39 60 816, deren Molekulargewicht $\overline{M}_w$ zwischen etwa 15 000 und etwa 50 000, vorzugsweise zwischen etwa 20 000 und 40 000 liegen.

Für nähere Einzelheiten sei auf DE-AS 30 10 143 verwiesen.

Erfindungsgemäß geeignete Celluloseester können nach üblichen Verfahren durch Veresterung der Cellulose mit aliphatischen Monocarbonsäureanhydriden, vorzugsweise Essigsäure- und Buttersäure- oder Essigsäure- und Propionsäureanhydrid gewonnen werden. Es handelt sich in der Regel um Celluloseester die noch OH-Gruppen enthalten. Die zu ihrer Herstellung erforderliche Teilhydrolyse wird im allgemeinen in der Rohlösung durchgeführt und durch einen geringen Wasserüberschuß so gesteuert, daß ein Hydroxylgehalt entsprechend einer Hydroxylzahl von 4 bis 25 erhalten wird. Die oxidative Bleiche des aus der Lösung isolierten Celluloseesters muß so durchgeführt werden, daß im Endprodukt kein Oxidationsmittel mehr nachweisbar ist; gegebenenfalls muß mit Reduktionsmitteln nachbehandelt werden. Zur Bestimmung der Hydroxylzahl oder OH-Zahl werden die freien Hydroxylgruppen des Celluloseesters mit einer vorgegebenen Menge Acetanhydrid in Pyridin verestert, der Überschuß Acetanhydrid mit Wasser umgesetzt und zurücktitriert (vgl. Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 14, Nr. 12, Seite 935 bis 940 (1942)).

Besonders geeignete Celluloseester sind solche deren 20 gew.-%ige Lösung in Aceton eine Viskosität von 0,3 bis 0,5 Poise besitzt. Bevorzugte Celluloseester weisen im Falle der Acetobutyrate einen Essigsäuregehalt von 17 bis 23 Gew.-% und einen Buttersäuregehalt von 45 bis 50 Gew.-%, im Falle der Acetopropionate einen Propionsäuregehalt von 61 bis 69 Gew.-% und einen Essigsäuregehalt von 2 bis 7 Gew.-% auf. Die Hydroxylzahlen sind zwischen 4 und 25. Die Gewichtsmittel der Molekulargewichte $\overline{M}_w$ sind zwischen 10 000 und 1 000 000, vorzugsweise zwischen 100 000 und 500 000.

Erfindungsgemäß geeignete Folien II, deren mechanischer Verlustfaktor tan δ zwischen 10^{-2} und 10^{1} liegt können aus Polyester-, Polyether- und Polyethercarbonat-Urethanen hergestellt werden. Geeignete Polyetherurethane können hergestellt werden gemäß DE-PS 2 302 564. Geeignete Polyesterurethane können gemäß DE-OS 2 842 806 erhalten werden und geeignete Polyethercarbonaturethane gemäß DE-OS 2 248 382.

Erfindungsgemäß geeignete thermoplastische Siegelschichten III sind z.B. solche aus Nitrocellulose und solche aus einer bei Zimmertemperatur klebfreien aliphatischen oder aromatischen Polyurethanschicht. Besonders bevorzugt sind Polyethercarbonat-Urethane mit einem spezifischen Gewicht von 1,13 bis 1,17, bevorzugt 1,15 g/cm³.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß geeigneten Siegelschichten III können wäßrige, zu transpa-

renten Filmen auftrocknende Dispersionen von vorzugsweise linearen Polyesterpolyurethanen, die gegebenenfalls ein höherfunktionelles Polyisocyanat als Vernetzer enthalten, verwendet werden. Geeignete Polyurethandispersionen sind beispielsweise solche aus linearen Polyesterdiolen, aromatischen oder aliphatischen Diisocyanaten und gegebenenfalls üblichen Kettenverlängerungsmitteln, die unter Mitverwendung von ionischen Aufbaukomponenten entsprechend der Lehre der US-PS 34 79 310 oder der DE-AS 14 95 847 hergestellt worden sind. Sehr gut geeignet sind auch wäßrige Dispersionen von Carboxylat- und Sulfonatgruppen aufweisenden, vorzugsweise linearen Polyesterpolyurethanen, wie sie gemäß DE-OS 28 04 609 erhalten werden können. Im Falle der Verwendung von organischen Lösungen von vorzugsweise linearen Polyesterpolyurethanen kommen vorzugsweise Lösungen von nicht-ionischen linearen Polyesterpolyurethanen in geeigneten Lösungsmitteln in Betracht. Bei diesen Polyurethanen handelt es sich vorzugsweise um Umsetzungsprodukte von (i) aromatischen Diisocyanaten wie 2,4- und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4-Diisocyanatodiphenylmethan, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, oder 1,5-Diisocyanatonaphthalin oder deren Gemischen mit (ii) Polyesterdiolen des Molekulargewichtsbereichs ($\overline{M}_w$) 1000 bis 4000, insbesondere auf Basis von Adipinsäure und geeigneten Glykolen wie Ethylenglykol, 1,4-Dihydroxybutan, 1,6-Dihydroxyhexan und deren Gemischen und gegebenenfalls (iii) Kettenverlängerungsmitteln, beispielsweise den zuletztgenannten Glykolen, wobei die Reaktionspartner unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von 0,9:1 bis 1:1,1, vorzugsweise 0,95:1 bis 1:1 zum Einsatz gelangen, und wobei pro Mol Polyesterdiol gegebenenfalls 0,1 bis 2 Mol Kettenverlängerer bzw. Kettenverlängerergemisch zum Einsatz gelangen. Geeignete Lösungsmittel für derartige Polyesterpolyurethane sind beispielsweise Ethylacetat, Butylacetat, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder aus derartigen Lösungsmitteln bestehende Gemische. Die Dispersionen oder Lösungen werden im allgemeinen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 40 Gew.-% verwendet. Oft kann es zweckmäßig sein, den genannten Lösungen untergeordnete Mengen eines höherfunktionellen Polyisocyanats, beispielsweise an Tris-(6-isocyanathexyl)-biuret einzuverleiben, um die mechanischen Eigenschaften des letztendlich erhaltenen Polyurethanfilms zu verbessern.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignete thermoplastische Siegelschichten III sind solche aus Nitrocellulose.

Die Herstellung des Verbundes aus der thermoplastischen Folie I, und der thermoplastischen Polyurethanschicht II kann entweder durch Coextrusion der beiden Materialien mittels einer thermisch getrennten 2-Kanalbreitschlitzdüse erfolgen, oder durch Extrusionsbeschichtung der Polyurethanfolie II mit der Schmelze des thermoplastischen Kunststoffes I.

Die Schmelze des Coextrudates bzw. die -schmelzbeschichtete Polyurethanfolie werden über Kühlwalzen abgezogen und aufgewickelt.

Für das Verbundsystem Metallfolie gemäß I und thermoplastischer Polyurethanfolie II hat sich die Beschichtung der Metallfolie I mit der Schmelze des thermoplastischen Polyurethans als am geeignetsten erwiesen. Bei Verwendung der erfindungsgemäß geeigneten Polyurethane ist eine Vorbehandlung der Metallfolien nicht erforderlich.

Beispiel

Eine Folie aus aromatischem Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einem $\overline{M}$ von 30 000 (ermittelt aus der relativen Viskosität η_{rel} in CH_2Cl_2 bei 20 °C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml) mit einer Dicke von 250 µm wird im Extrusionsbeschichtungsverfahren mit der Schmelze eines. Polyethercarbonat-Urethans, dessen Dichte 1,15 g/cm^3 beträgt, beschichtet, so daß die Gesamtdicke des Verbundes 300 µm (± 15 %) beträgt.

Aus diesem Verbundwerkstoff wird ein Lautsprecherkonus im Thermoformverfahren hergestellt.

Dieser Lautsprecherkonus wird in an sich bekannter Weise zu einem Lautsprechersystem weiterverarbeitet.

Die besonderen Eigenschaften dieses erfindungsgemäßen Systems zeichnen sich aus durch
- geringe Eigenresonanz im Frequenzbereich <1000 Hz
- hohe Ansprechempfindlichkeit bis zu Frequenzen >10 000 Hz.

Ansprüche

1. Mehrschichtfolien einer Dicke von 0,05 bis 0,7 mm bestehend aus

I. einer 0,02 bis 0,6 mm dicken thermoplastischen Kunststoff- oder metallischen Folie mit einem E-Modul von 1000 bis 200000 MPa

II. einer 0,01 bis 0,3 mm dicken Folie aus thermoplastisch verarbeitbarem Material mit einem mechanischen Verlustfaktor tan δ im Temperaturbereich -40 bis +200 °C, insbesondere -40 bis +160 °C, zwischen 10^{-2} und 10^{1} und gegebenenfalls

III. einer 0,05 bis 0,1 mm dicken thermoplastischen Siegelschicht deren mechanischer Verlustfaktor tan δ im Temperaturbereich von -40 bis $+200^{\circ}$ C zwischen 10^{-2} und 10^{2} liegt.

2. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß II aus einem Polyethercarbonat-urethan mit einem spezifischen Gewicht von 1,13 bis 1,17 besteht.

3. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Siegelschicht aus einem aliphatischen Polyesterurethan besteht.

4. Verwendung der Folie gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Lautsprechermembranen oder -konen.