



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I572646 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：101107745

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 07 日

(51)Int. Cl. : C08J5/18 (2006.01) C08L67/00 (2006.01)
 C08L67/02 (2006.01) B29C55/12 (2006.01)
 H01L31/048 (2014.01)

(30)優先權：2011/03/07 英國 1103855.1
 2011/03/07 美國 61/449,897

(71)申請人：杜邦泰金軟片有限合夥公司(美國) DUPONT TEIJIN FILMS U.S. LIMITED
 PARTNERSHIP (US)
 美國

(72)發明人：伯納 威廉 J BRENNAN, WILLIAM J. (GB)；摩特洛克 賽門 費南 MORTLOCK,
 SIMON VERNON (GB)；果迪 威廉 布萊登 GOLDIE, WILLIAM BRYDEN
 (GB)；艾希佛德 艾瑪 ASHFORD, EMMA (GB)；佛西斯 克斯汀 珍 FORSYTH,
 KIRSTIN JAYNE (GB)；透納 大衛 R TURNER, DAVID R. (GB)；洛瓦特 亞
 倫 LOVATT, ALLAN (GB)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1354199A

CN 101890830A

審查人員：黃淑雯

申請專利範圍項數：41 項 圖式數：1 共 44 頁

(54)名稱

抗水解之聚酯膜

HYDROLYSIS RESISTANT POLYESTER FILMS

(57)摘要

本發明提供一種雙軸定向聚酯膜，其包含聚酯及至少一種選自具支鏈單羧酸之環氧丙基酯之水解穩定劑，其中該單羧酸具有 5 個至 50 個碳原子，其中該水解穩定劑係以其與該聚酯之至少一些端基之反應產物之形式存在於該膜中，且其中該反應產物係藉由該水解穩定劑與該聚酯之該等端基在選自由第 I 族及第 II 族金屬陽離子組成之群之金屬陽離子之存在下反應而獲得。

A biaxially oriented polyester film comprising polyester and at least one hydrolysis stabiliser selected from a glycidyl ester of a branched monocarboxylic acid, wherein the monocarboxylic acid has from 5 to 50 carbon atoms, wherein said hydrolysis stabiliser is present in the film in the form of its reaction product with at least some of the end-groups of said polyester, and wherein said reaction product is obtained by the reaction of the hydrolysis stabiliser with the end-groups of the polyester in the presence of a metal cation selected from the group consisting of Group I and Group II metal cations.

指定代表圖：

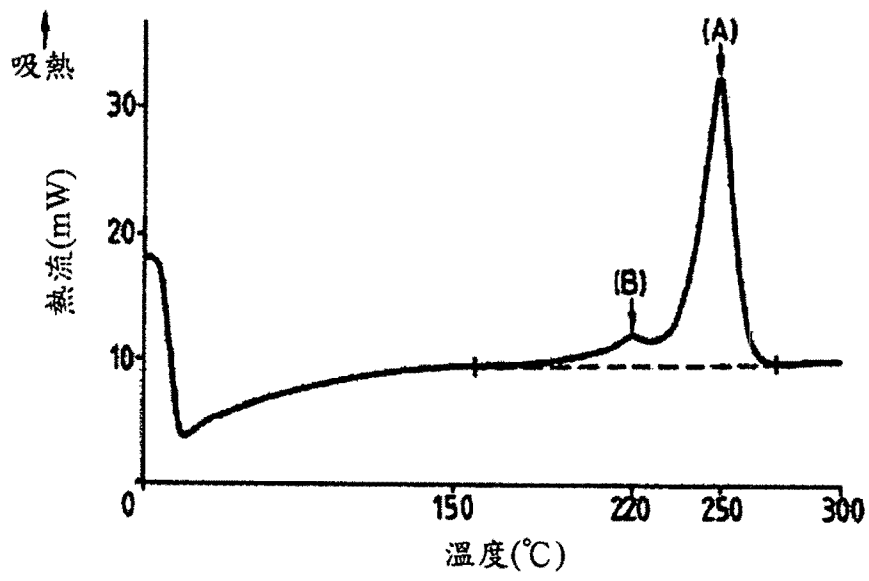


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101107748

C08J 5/18 (2006.01)

※申請日：101.3.7

※IPC 分類：~~C08G~~ C08L 67/00 (2006.01)

67/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B2PC 55/12 (2006.01)

抗水解之聚酯膜

H01L 31/048 (2006.01)

HYDROLYSIS RESISTANT POLYESTER FILMS

二、中文發明摘要：

本發明提供一種雙軸定向聚酯膜，其包含聚酯及至少一種選自具支鏈單羧酸之環氧丙基酯之水解穩定劑，其中該單羧酸具有5個至50個碳原子，其中該水解穩定劑係以其與該聚酯之至少一些端基之反應產物之形式存在於該膜中，且其中該反應產物係藉由該水解穩定劑與該聚酯之該等端基在選自由第I族及第II族金屬陽離子組成之群之金屬陽離子之存在下反應而獲得。

三、英文發明摘要：

A biaxially oriented polyester film comprising polyester and at least one hydrolysis stabiliser selected from a glycidyl ester of a branched monocarboxylic acid, wherein the monocarboxylic acid has from 5 to 50 carbon atoms, wherein said hydrolysis stabiliser is present in the film in the form of its reaction product with at least some of the end-groups of said polyester, and wherein said reaction product is obtained by the reaction of the hydrolysis stabiliser with the end-groups of the polyester in the presence of a metal cation selected from the group consisting of Group I and Group II metal cations.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於呈現經改良抗水解性之聚酯膜、特定而言聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜，且係關於其產生製程。

【先前技術】

聚酯膜之有利機械性質、尺寸穩定性及光學性質為人所習知。然而，聚酯膜易於水解降解，此導致該聚合物之固有黏度降低，且該膜之上述期望性質中之一或多者、特定而言機械性質隨之劣化。當該膜在潮濕條件及/或升高之溫度下及/或在外部應用中(例如在光伏打(PV)電池中)使用時，較差抗水解性係特定問題。

為改良聚酯膜之抗水解性，已知可將水解穩定劑納入膜中。例如，尤其在US-5885709及EP-0838500中提出添加碳二亞胺作為聚酯組合物中之封端劑，但該等添加劑具有放出有害氣態副產物之傾向。US-2003/0219614-A1報導使用聚合碳二亞胺作為水解穩定劑可降低氣體釋放之傾向。US-2002/0065346-A1教示選自酚化合物、噁唑啉及/或單體或聚合碳二亞胺之水解穩定劑，視情況與有機亞磷酸酯組合。GB-1048068教示使用有機羧酸之銅鹽作為水解穩定劑。US-3657191及US-3869427教示藉由與碳酸伸乙酯或單官能環氧丙基醚之反應修飾聚酯之末端基。亦在EP-0292251-A中揭示藉由使用含有末端環氧基之化合物來穩定之抗水解聚酯。在EP-1209200中報導，環氧丙基酯與環氧丙基醚在促進環氧丙基與羧基間反應之觸媒之存在下的

組合改良聚酯之抗水解性，但此揭示內容係關於聚對苯二甲酸丁二酯(PBT) (其結晶比PET快得多)及其在製造注射模製材料中之用途。US-6498212揭示已藉由使用選自環氧乙烷-丙烯酸乙酯共聚物、環氧苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物及胺基聚乙烯共聚物之聚合封端劑改良水解穩定性之聚酯。在CA-2514589-A、US-4540729、US-5589126、US-7229697、US-7241507、US-2005/0137299-A1、US-2007/0238816-A1及US-2007/0237972-A1中揭示使用環氧化脂肪酸烷基酯(例如環氧化硬脂酸2-乙基-己基酯)及/或環氧化脂肪酸甘油酯(例如環氧化大豆油或亞麻籽油)作為聚酯組合物中之水解穩定劑。改良聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜之水解穩定性之其他方法包括同時控制諸如固有黏度、二乙二醇含量及結晶度等參數，如EP-0738749-A中所揭示。在EP-0620245-A中報導，控制固有黏度及結晶度與存在抗氧化劑之組合改良高溫(180°C)老化特性，而不損害在電動機及電容器中用作絕緣體材料之聚酯膜之面內脫層性質。US-4115350及US-4130541教示聚酯與單羧酸、醯胺及硫代酸之環氧化烷基酯的反應產物改良自其製得之纖維及繩索中聚酯的熱穩定性。US-3372143教示聚酯與環氧化烷氧基-或芳氧基-醚之反應產物改良自其製得之纖維之可染性。

與將水解穩定劑納入聚酯膜中相關之一個問題係，儘管增加添加劑之濃度可改良抗水解性，但其係以熔點降低及聚酯膜之機械性質劣化為代價來實現。機械性質降低之一

個後果係膜狀聚酯之可加工性變差，且在製造及後續加工期間發生膜幅(film web)斷裂。

在先前技術中使用具有基於環氧化脂肪酸、特定而言環氧化脂肪酸甘油酯之水解穩定劑之聚酯膜的另一問題係該等添加劑在膜製造及加工期間具有分解之傾向，同時釋放丙烯醛(高毒性、可燃性且具惡臭味之物質)。

已知水解穩定劑、特定而言彼等基於某些環氧化脂肪酸甘油酯及多官能環氧丙基化合物者之額外問題係，當以有效提供經改良抗水解性之量將該等添加劑納入膜中時膜品質及可加工性降低。特定而言，該等添加劑誘導聚酯膜中之輪廓缺陷及不可接受程度之模具劃痕，即，膜幅之厚度及/或光透射之均勻性較差，且由於膜幅之斷裂，擠出物可變得無法在膜生產線上加工。據信該等問題可至少部分歸因於交聯及凝膠形成，此干預膜在其製造期間所經歷之拉伸製程。使用多官能環氧丙基化合物作為PET之水解穩定劑之再一問題係，其聚酯之較高鏈延伸速率使熔體黏度增加，進而降低給定溫度下之擠出輸出量，且此在經濟上不合意。儘管在理論上然後可藉由使熔體溫度升高來降低黏度，但此將導致聚合物及水解穩定劑之降解速率提高並引起凝膠形成。凝膠形成在製造其他聚酯產物(例如注射模製PBT產物)中遠不成問題，在某種程度上係由於彼等產物之厚度與聚酯膜相比大得多。

【發明內容】

本發明之目的係提供替代之抗水解聚酯膜，特定而言其

中抗水解性得以改良，特定而言其中該膜可在不釋放毒性副產物之情況下製造及使用，特定而言同時在不增加膜斷裂之情況下維持或改良膜製造之簡易性及效率及經濟性，特定而言其中模具劃痕程度及輪廓缺陷得以降低，且特定而言不損害該膜之機械及/或光學性質。

【實施方式】

根據本發明，提供包含聚酯(較佳聚對苯二甲酸乙二酯)及至少一種選自具支鏈單羧酸之環氧丙基酯之水解穩定劑的雙軸定向聚酯膜，其中該單羧酸具有5個至50個碳原子，其中該水解穩定劑係以其與該聚酯之至少一些端基之反應產物之形式存在於該膜中，且其中該聚酯膜進一步包含選自由第I族及第II族金屬陽離子組成之群之金屬陽離子。

在本發明中，該反應產物係藉由該水解穩定劑與該聚酯之端基在第I族或第II族金屬陽離子之存在下反應而獲得，該等陽離子催化該反應。

根據本發明之另一態樣，提供包含聚酯(較佳聚對苯二甲酸乙二酯)及至少一種選自具支鏈單羧酸之環氧丙基酯之水解穩定劑的雙軸定向聚酯膜，其中該單羧酸具有5個至50個碳原子，其中該水解穩定劑係以其與該聚酯之至少一些端基之反應產物之形式存在於該膜中，且其中該反應產物係藉由該水解穩定劑與該聚酯之端基在選自由第I族及第II族金屬陽離子組成之群之金屬陽離子之存在下反應而獲得。

本發明中所用之水解穩定劑藉由與聚酯之羧基端基及/或羥基端基反應來充當聚酯之封端基劑，且據信主要反應係與羧基端基之反應。已證實羧基端基係包括聚對苯二甲酸乙二酯之聚酯之水解降解的主要原因。水解穩定劑之環氧丙基在升高之溫度下與聚酯之端基快速反應，且重要的係，在經修飾聚酯之製造期間或在聚酯膜之隨後製造及使用期間伴隨毒性副產物之清零。將水解穩定劑輕易地充分納入聚酯中。

金屬陽離子係以足以催化水解穩定劑與該聚酯之至少一些端基之間之反應之催化活性量存在。

在較佳實施例中，相對於所產生聚酯之量，存在於膜中及/或在水解穩定劑與聚酯之端基之反應期間存在於反應混合物中之金屬陽離子之量係至少40重量ppm，較佳至少45重量ppm，較佳至少65重量ppm，較佳至少80重量ppm，且較佳至少100重量ppm。較佳地，相對於聚酯之量，金屬陽離子之量係不超過約1000重量ppm，較佳不超過約500重量ppm，較佳不超過約275重量ppm，通常不超過約200重量ppm且在一實施例中不超過約150重量ppm。較佳地，相對於聚酯之量，金屬陽離子之量係在45重量ppm至500重量ppm、更佳65重量ppm至275重量ppm、更佳100重量ppm至200重量ppm之範圍內。

在替代實施例中，相對於所產生聚酯之量，存在於膜中及/或在水解穩定劑與聚酯之端基之反應期間存在於反應混合物中之金屬陽離子之量係至少10重量ppm，較佳至少

15重量ppm，較佳至少35重量ppm，較佳至少50重量ppm，且較佳至少70重量ppm。在此實施例中，相對於聚酯之量，金屬陽離子之量係通常不超過約1000重量ppm，不超過約500重量ppm，較佳不超過約250重量ppm，通常不超過約150重量ppm且在一實施例中不超過約100重量ppm。在此實施例中，相對於聚酯之量，金屬陽離子之量較佳係在15重量ppm至500重量ppm、更佳35重量ppm至250重量ppm、更佳70重量ppm至150重量ppm之範圍內。

本文中所用術語「第I族」及「第II族」具有其習用化學含義且係指週期表中之相應族。在較佳實施例中，金屬陽離子係第I族金屬陽離子，較佳係鈉或鉀，較佳係鈉。

據信催化效應係陽離子之結果，且因此觸媒之相應陰離子可係任何適宜之帶負電荷之分子或原子。在一實施例中，陰離子係選自氫氧化物、聚丙烯酸鹽、碳酸氫鹽、羧酸鹽、氯化物、乙酸鹽、甲酸鹽及硝酸鹽。在較佳實施例中，陰離子係選自氫氧化物或聚丙烯酸鹽。適宜聚丙烯酸鹽係彼等具有約1,000至約10,000之分子量者。

聚酯膜係自支撐膜或片，其意指在支撐基底之不存在下能夠獨立存在之膜或片。

該聚酯膜之聚酯較佳係聚對苯二甲酸乙二酯或聚萘二甲酸乙二酯，且更佳係聚對苯二甲酸乙二酯，但其亦可含有相對較小量之一或多個衍生自其他二羧酸及/或二醇之殘基。其他二羧酸包括間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、1,4-、2,5-、2,6-或2,7-萘二甲酸、4,4'-二苯基二甲酸、六氫-對

苯二甲酸、1,10-癸烷二甲酸及具有通式 $C_nH_{2n}(COOH)_2$ 之脂肪族二羧酸，其中 n 係 2 至 8，例如琥珀酸、戊二酸、癸二酸、己二酸、壬二酸、辛二酸或庚二酸。其他二醇包括脂肪族及環脂肪族二醇，例如 1,4-環己烷二甲醇。較佳地，聚酯膜僅含有一種二羧酸，即，對苯二甲酸。較佳地，聚酯僅含有一種二醇，即，乙二醇。聚酯樹脂係膜之主要組份，且佔膜之總重量之至少 50 重量%，較佳至少 65 重量%，較佳至少 80 重量%，較佳至少 90 重量%，且較佳至少 95 重量%。

自其製造膜之聚酯之固有黏度較佳係至少約 0.65，較佳至少約 0.70，較佳至少約 0.75 且較佳至少約 0.80。

以已知方式藉由(通常)在高達約 295°C 之溫度下縮合或酯交換來便利地實現聚酯之形成。在較佳實施例中，使用業內習知之習用技術，例如使用諸如氮流化床或使用旋轉式真空乾燥器之真空流化床等流化床，可使用固態聚合使固有黏度增加至期望值。

相對於膜之總重量，水解穩定劑較佳係以在約 0.1% 至約 5%、更佳約 0.1% 至約 2.5%、更佳約 0.1% 至約 2.0%、更佳約 0.3% 至約 1.75%、更佳約 0.3% 至約 1.5% 之範圍內之量存在。

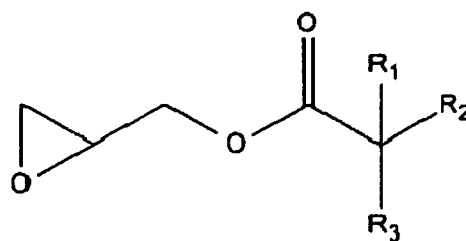
衍生出水解穩定劑之具支鏈單羧酸具有 5 個至 50 個碳原子，較佳 5 個至 25 個碳原子，較佳 5 個至 15 個碳原子，較佳 8 個至 12 個碳原子，較佳 9 個至 11 個碳原子，且在一實施例中具有 10 個碳原子。單羧酸較佳係飽和的，即，分子中之

碳-碳鍵係單鍵。具支鏈單羧酸較佳係其中毗鄰羧酸基團之碳原子(下文中稱為「 α -碳」原子)為三級碳原子者，即，其經由3個碳-碳單鍵附接至除羧酸基團之碳原子以外之3個碳原子，該3個碳原子中之每一者可係伸烷基或烷基之一部分。單羧酸較佳係合成材料，即，其係經由根據習用程序包含至少一個合成步驟之有機合成(參見例如 WO-01/56966-A1)來製造，而非可需要自自然存在之物質分離的自然存在之材料(例如脂肪酸)。

本發明中所用之水解穩定劑可藉由環氧氯丙烷與期望具支鏈單羧酸之已知反應來製造。該反應可通常在升高之溫度(在50°C至120°C之範圍內之溫度為典型)下使用習用酸性或鹼性觸媒(例如鹼金屬羧酸鹽及四級鹵化銨)來實施。

在一實施例中，在聚酯膜中使用單一水解穩定劑，但在較佳實施例中，可使用本文中所定義之水解穩定劑之混合物，在此情形中，水解穩定劑之總濃度係在上述範圍內。根據本發明，由於上文中所給原因，在其他水解穩定劑之不存在下(即，在並非具支鏈單羧酸之環氧丙基酯的水解穩定劑之不存在下)且在一實施例中在環氧丙基醚化合物、特定而言二-或聚-環氧丙基醚化合物之不存在下，較佳使用本文中所闡述之環氧丙基酯。在一實施例中，本文中所闡述之聚酯膜基本上由聚對苯二甲酸乙二酯及至少一種選自具支鏈單羧酸之環氧丙基酯之水解穩定劑組成。在本發明之一實施例中，本發明中所用之水解穩定劑基本上由至少一種具支鏈單羧酸之環氧丙基酯組成。

在一實施例中，水解穩定劑具有式(I)：



(I)

其中：

R¹及R²係獨立地選自烷基，且較佳地R¹及R²中之至少一者(且在一實施例中僅一者)係選自甲基；

R³係選自氫及烷基，且較佳係選自烷基；且

其中烷基R¹、R²及R³中之碳原子之總數量係3個至48個，較佳3個至23個，較佳3個至13個，較佳6個至10個，較佳7個至9個，且在一實施例中係8個。

在一實施例中，使用水解穩定劑之混合物，每一者係根據式(I)獨立地進行選擇，且在一實施例中從而使得在混合物之每一組份中烷基R¹、R²及R³中之碳原子之總數量相同。

在較佳實施例中，R¹係選自甲基，且R²及R³係獨立地選自烷基，其中烷基R²及R³中之碳原子之總數量係2個至47個，較佳2個至22個，較佳2個至12個，較佳5個至9個，較佳6個至8個，且在一實施例中係7。在一實施例中，使用該等較佳水解穩定劑之混合物，較佳從而使得在混合物之每一組份中烷基R¹、R²及R³中之碳原子之總數量相同。

本文中所用術語「烷基」較佳係指式[-C_nH_{2n+1}]之不飽

和直鏈非環烴基。

水解穩定劑(例如上文式(I)之化合物)可呈現對掌性，在此情形中，水解穩定劑可以鏡像異構體或鏡像異構體之混合物存在。

在一實施例中，在20°C下水解穩定劑較佳具有小於100 mPa.s、較佳小於50 mPa.s、較佳小於25 mPa.s之黏度，根據ASTM D445所量測。

本發明中所用之水解穩定劑在通常介於約160°C與300°C間之升高之溫度下與聚酯反應，且具有快速反應時間，通常在290°C下遠小於1秒。

水解穩定劑可在膜製造製程期間於各種階段引入，即：

1. 藉由在自其單體製造聚酯之期間添加添加劑，且此通常可在聚合製程結束時實現，然後立即擠出成丸粒。
在一實施例中，然後可藉由固態聚合進一步處理經修飾聚酯，以使IV增加至期望值。
2. 藉由使聚酯碎片熔融，將熔體與添加劑混合，然後將經修飾聚酯再擠出並製粒成碎片，來使添加劑與聚酯碎片離線反應。
3. 藉由在將聚合物引入膜製造製程中所用之擠出機中之前或在其期間將添加劑(通常其中添加劑係液體)添加至聚合物碎片(例如，藉由將添加劑添加至擠出機之漏斗中之聚合物)，且然後擠出此混合物，從而允許添加劑與聚酯在擠出機(通常雙螺旋擠出機)中一起反應。

4. 藉由將添加劑(通常其中該添加劑係液體)注射至由擠出製程產生之熔融聚合物中(即，一旦聚合物在擠出機(通常為雙螺旋擠出機)內處於熔融狀態，且通常在使聚合物穿過任何去揮發區域之後)，但在將聚合物澆鑄成膜之前。
5. 藉由在自其單體製造聚酯之期間添加添加劑，此較佳在聚合製程結束時，在直接擠出成膜之前進行。本文中將直接擠出製程稱為「偶合之聚合-膜產生」或「緊密偶合之聚合-膜產生」(其中省去製粒之中間步驟)，且其特別有利。緊密偶合之製程可利用聚合反應器與膜模具之間之靜態或動態混合配置來操作，其中混合係在添加水解穩定劑之後達成。靜態及動態混合系統為業內所習用。在靜態混合配置中，當熔體物流流經混合器時，非移動元件之配置連續摻和材料。適宜動態混合系統包括擠出機或其他阿基米德(archimedean)螺旋系統。在本發明之較佳實施例中，緊密偶合之製程係利用靜態混合配置來操作，且本發明者驚奇地觀測到足以達成本發明益處之混合可僅利用靜態混合配置來獲得。令人驚奇地，應用至此系統之緊密偶合之製程能夠省去動態混合，而不損害最終膜性質。在緊密偶合之製程中，插入之固態聚合步驟可(且較佳地)得以避免。緊密偶合之製程降低存在於聚合物中之水量，從而避免膜形成之前對乾燥步驟之需求，且亦降低存在於可供與水解穩定劑反應之聚合

基質中之水量。降低之水含量允許省去介入之固態聚合步驟，且允許聚酯膜耐受較高羧基端基含量，而不損失水解穩定性。因此，在此實施例中，羧基端基含量通常係在約 15×10^{-6} 至約 50×10^{-6} 毫當量/g (meq/g)、更通常約 20×10^{-6} 至約 40×10^{-6} meq/g 之範圍內，然而典型 SSP 製程使羧基端基含量降低至小於約 15×10^{-6} meq/g，且通常約 10×10^{-6} meq/g。羧基含量係藉由在將聚合物溶解於熱苯醇中之後利用氫氧化鈉滴定來測定。

在一實施例中，水解穩定劑係經由上文途徑(2)、(3)及(4)中之一者、較佳經由途徑(4)來引入。在一實施例中，母粒係藉由添加相對於最終膜中之期望量為過量之水解穩定劑來產生，且此尤其用於上文製程途徑(2)。在另一較佳實施例中，水解穩定劑係經由途徑(5)來引入。

在本發明中，可在添加水解穩定劑之前或與其同時，將金屬陽離子添加至聚酯或其單體。或者，可在將水解穩定劑添加至聚酯或其單體之前或與其同時，將金屬陽離子添加至該水解穩定劑。較佳地，將金屬陽離子添加至聚酯或其單體，且較佳地係在將水解穩定劑添加至其之前。在較佳實施例中，在製備聚酯之聚合反應開始時添加金屬陽離子。

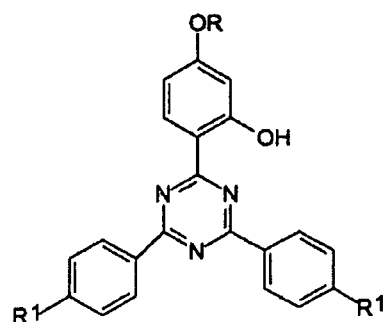
使用製程途徑(4)本發明者驚奇地觀測到經改良產物性能，且特定而言，藉由此途徑所製造之膜展示相對於使用母粒技術並利用上文途徑(2)所製造之膜之經改良水解穩定

性。據信，在擠出製程中將水解穩定劑相對較晚地添加至聚酯使在膜製造期間由熱降解所引起之羧基端基增加最小化。另外，途徑(4)優於母粒途徑之優點係(例如)其允許更多地使用回收膜(即，來自膜製造製程之廢膜，例如，由通常在拉幅機階段之後實施以提供具有均勻寬度之膜之「邊緣修整」造成)。所回收之聚酯通常具有相較於原始聚酯碎片之較低固有黏度及較高羧基端基濃度，且相對較晚地添加水解穩定劑允許原始及回收聚酯兩者之穩定。使用較高回收程度同時提供經改良水解穩定性之能力係本發明之特定優點。

令人驚奇地，再次在經改良水解穩定性之方面，使用製程途徑(5)亦觀測到經改良產物性能。

在一實施例中，膜可進一步包含UV吸收劑。UV吸收劑之消光係數遠高於聚酯之消光係數，從而使得大部分入射UV光係由UV吸收劑而非由聚酯吸收。UV吸收劑通常使所吸收能量以熱形式耗散，從而避免聚合物鏈降解，並改良聚酯對UV光之穩定性。通常，UV吸收劑係有機UV吸收劑，且適宜實例包括彼等揭示於Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 第三版, John Wiley & Sons, 第23卷, 第615頁至第627頁中者。UV吸收劑之特定實例包括二苯基酮、苯并三唑(US-4684679、US-4812498及US-4681905)、苯并噁嗪酮(US-4446262、US-5251064及US-5264539)及三嗪(US-3244708、US-3843371、US-4619956、US-5288778及WO 94/05645)。可根據本文中所

闡述方法中之一者將UV吸收劑納入膜中。在一實施例中，可以化學方式將UV吸收劑納入聚酯鏈中。例如，EP-A-0006686、EP-A-0031202、EP-A-0031203及EP-A-0076582闡述將二苯基酮納入聚酯中。上述文件中關於UV吸收劑之具體教示以引用之方式併入本文中。在特別佳實施例中，本發明中之經改良UV穩定性係由三嗪、更佳羥基苯基三嗪、且特定而言式(II)之羥基苯基三嗪化合物來提供：



(II)

其中R係氫、C₁-C₁₈烷基、經鹵素或經C₁-C₁₂烷氧基取代之C₂-C₆烷基，或係苄基，且R¹係氫或甲基。R較佳係C₁-C₁₂烷基或苄基，更佳係C₃-C₆烷基，且特定而言係己基。R¹較佳係氫。尤佳UV吸收劑係2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(己基)氧基-苯酚，其可以TinuvinTM 1577 FF自Ciba-Additives購得。

相對於膜之總重量，UV吸收劑之量較佳係在0.1重量%至10重量%、更佳0.2重量%至7重量%、更佳0.6重量%至4重量%、特定而言0.8重量%至2重量%、且尤其0.9重量%至

1.2 重量%之範圍內。

該膜較佳亦包含抗氧化劑。可使用一系列抗氧化劑，例如藉由陷獲自由基或藉由分解過氧化物起作用之抗氧化劑。適宜之自由基陷獲抗氧化劑包括受阻酚、二級芳香族胺及受阻胺，例如 TinuvinTM 770 (Ciba-Geigy)。適宜之過氧化物分解抗氧化劑包括三價磷化合物，例如亞磷酸酯、亞磷酸酯(例如磷酸三苯基酯及亞磷酸三烷基酯)及硫代增效劑(例如，硫代二丙酸之酯，例如硫代二丙酸二月桂酯)。受阻酚抗氧化劑較佳。特別佳受阻酚係四-(3-(4'-羥基-3',5'-二-第三-丁基苯基丙酸亞甲酯)甲烷，其係以 IrganoxTM 1010 (Ciba-Geigy)購得。其他適宜市售受阻酚包括 IrganoxTM 1035、1076、1098及1330 (Ciba-Geigy)、SantanoxTM R (Monsanto)、CyanoxTM 抗氧化劑(American Cyanamid)及 GoodriteTM 抗氧化劑(BF Goodrich)。存在於聚酯膜中之抗氧化劑之濃度較佳係在聚酯之50 ppm至5000 ppm之範圍內，更佳在300 ppm至1500 ppm之範圍內，特定而言在400 ppm至1200 ppm之範圍內，且尤其在450 ppm至600 ppm之範圍內。可使用一種以上抗氧化劑之混合物，在此情形中，其總濃度較佳係在上述範圍內。可藉由習用技術，且較佳藉由(特定而言)在直接酯化或酯交換反應結束時與衍生出聚酯之單體反應物混合、然後聚縮合來實現將抗氧化劑納入聚酯中。

該膜可進一步包含在聚酯膜製造中所通常採用之任何其他添加劑。因此，可視情況納入諸如以下之試劑：交聯

劑、染料、填充劑、顏料、空隙化劑、潤滑劑、自由基捕獲劑、熱穩定劑、阻燃劑及火焰抑制劑、抗結塊劑、表面活性劑、滑脫助劑、光澤改良劑、降解助劑、黏度調整劑及分散穩定劑。該等組份可以習用方式引入聚合物中。例如，藉由與衍生出膜形成聚合物之單體反應物混合，或可藉由翻滾或乾摻和或藉由在擠出機中複合隨後冷卻且通常粉碎成顆粒或碎片使該等組份與聚合物混合。亦可採用母粒技術。

特定而言，該膜可包含微粒填充劑，該微粒填充劑可改良在製造期間之處置性及可捲繞性，且可用於調節光學性質。微粒填充劑可(例如)係微粒無機填充劑(例如金屬或非金屬氧化物，例如氧化鋁、氧化鈦、滑石及二氧化矽(尤其經沈澱或矽藻土二氧化矽及二氧化矽凝膠)；煅燒瓷土及鹼金屬鹽，例如鈣及鋇之碳酸鹽及硫酸鹽)。存在之任何無機填充劑應係微細的，且其體積分佈之中值粒徑(與所有粒子之體積之50%相對應之等效球面直徑，在使體積%與粒子直徑相關之累積分佈曲線上讀出—常稱為「 $D(v,0.5)$ 」值)較佳係在 $0.01\ \mu\text{m}$ 至 $5\ \mu\text{m}$ 、更佳 $0.05\ \mu\text{m}$ 至 $1.5\ \mu\text{m}$ 且特定而言 $0.15\ \mu\text{m}$ 至 $1.2\ \mu\text{m}$ 之範圍內。較佳至少90體積%、更佳至少95體積%之無機填充劑粒子係在體積分佈之中值粒徑 $\pm 0.8\ \mu\text{m}$ 、且特定而言 $\pm 0.5\ \mu\text{m}$ 之範圍內。填充劑粒子之粒子大小可藉由電子顯微鏡、庫爾特計數器(coulter counter)、沉降分析及靜態或動態光散射來量測。基於雷射光繞射之技術較佳。中值粒子大小可藉由繪示代

表低於所選粒子大小之粒子體積百分比之累積分佈曲線並量測50%來確定。

可藉由業內所習知的習用擠出技術來實現聚酯膜之形成。概言之，該製程包含以下步驟：在約280°C至約300°C之範圍內之溫度下擠出熔融聚合物之層，使擠出物驟冷及對經驟冷擠出物進行定向。可藉由業內已知用於產生定向膜之任何製程(例如，管狀或平坦膜製程)來實現定向。藉由在膜平面內在兩個互相垂直方向上牽引以達成機械及物理性質之滿意組合來實現雙軸定向。在管狀製程中，可藉由以下來實現同時雙軸定向：擠出熱塑性聚酯管，隨後使其驟冷，重新加熱且然後藉由內部氣體壓力使其膨脹來誘導橫向定向，並以誘導縱向定向之速率抽出。在較佳平坦膜製程中，將膜形成聚酯藉助狹縫模具擠出，並在冷凍澆鑄鼓上快速驟冷以確保將聚酯驟冷為非晶態。然後，藉由在至少一個方向上於高於聚酯之玻璃轉化溫度之溫度下拉伸經驟冷擠出物來實現定向。可藉由先在一個方向、通常縱向方向(即穿過膜拉伸機之前進方向)上且然後在橫向方向上拉伸平坦的經驟冷擠出物來實現後續定向。可在一組旋轉輥上或在兩對夾輥之間方便地實現擠出物之向前拉伸，然後在拉幅機裝置上實現橫向拉伸。通常，實現拉伸，從而使得定向膜在拉伸方向或每一拉伸方向上之尺寸為其初始尺寸之2倍至5倍、更佳2.5倍至4.5倍。通常，在高於聚酯之 T_g 、較佳比 T_g 高約15°C之溫度下實現拉伸。若僅需要在一個方向上定向，則可使用更大牽引比(例如，

高達約8倍)。無需在機器及橫向方向上同等拉伸，但若期望均衡性質則此較佳。

可且較佳在尺寸保持狀態下於高於聚酯玻璃轉化溫度但低於其熔融溫度之溫度下藉由熱定型以誘導聚酯之期望結晶來使經拉伸膜尺寸穩定。在熱定型期間，可在橫向方向(TD)上藉由稱為「前束(toe-in)」之程序實施少量尺寸弛豫。前束可伴隨大約2%至4%之尺寸收縮率，但在加工或機器方向(MD)上類似的尺寸弛豫很難達成，此乃因需要低線張力且膜控制及捲繞變得很困難。實際熱定型溫度及時間將視膜之組成及其期望最終熱收縮率而改變，但不應選擇使膜之韌性(例如抗撕裂性)實質上降格的熱定型溫度及時間。在該等約束條件內，通常期望約180°C至245°C之熱定型溫度。在一實施例中，熱定型溫度係在約200°C至約225°C之範圍內，此提供水解穩定性之意外改良。熱定型之後，通常使膜迅速驟冷，以誘導聚酯之期望結晶度。

在一實施例中，可進一步藉助使用直列式弛豫階段來穩定該膜。或者，可離線實施弛豫處理。在此額外步驟中，將膜在低於熱定型階段溫度之溫度下加熱，且利用極大降低之MD及TD張力。膜所經歷之張力係低張力且通常小於5 kg/m膜寬度，較佳小於3.5 kg/m膜寬度，更佳在1 kg/m膜寬度至約2.5 kg/m膜寬度之範圍內，且通常在1.5 kg/m膜寬度至2 kg/m膜寬度之範圍內。對於控制膜速度之弛豫製程而言，膜速度之降低(且從而應力弛豫)通常係在0%至2.5%、較佳0.5%至2.0%之範圍內。在熱穩定步驟期間膜之

橫向尺寸沒有增加。預用於熱穩定步驟之溫度可視最終膜之性質之期望組合而改變，其中溫度愈高，殘餘收縮性質愈好，即愈低。通常期望135°C至250°C、較佳150°C至230°C、更佳170°C至200°C之溫度。加熱之持續時間將取決於所用溫度，但通常係在10秒至40秒之範圍內，其中20秒至30秒之持續時間較佳。可藉由各種方法實施此熱穩定製程，包括平坦及垂直組態且「離線」作為單獨製程步驟或「直列式」作為膜製造製程之接續。如此處理之膜所呈現之熱收縮率比在該熱定型後弛豫之不存在下所產生之膜小。

聚酯膜之厚度較佳係在約5 μm 至約500 μm 之範圍內，且更佳不超過約250 μm ，且通常介於約37 μm 與150 μm 之間。

在一實施例中，膜不透明，且該等膜在PV電池中尤其用作後平面。不透明膜較佳呈現至少0.4、較佳至少0.5、較佳至少0.6、較佳至少0.7、較佳至少1.0且較佳至少1.5之透射光學密度(TOD)，且在一實施例中較佳至少2.0，較佳至少3.0且較佳至少4.0。可視需要給不透明膜著色，且在本發明之一實施例中，本發明之膜為白色、灰色或黑色。可使用任何適宜失透劑及/或增白劑，如業內所已知。

在另一實施例中，膜為白色，此可藉由將有效量之增白劑納入其中來實現。適宜增白劑包括微粒無機填充劑(例如彼等上文中所提及者)、不相容之樹脂填充劑、或兩種或更多種該等填充劑之混合物。較佳地，增白劑係微粒無

機填充劑，較佳係二氧化鈦及/或硫酸鋇，且在較佳實施例中填充劑係單獨硫酸鋇。基於層中聚酯之重量，納入膜中之無機填充劑之量通常係在5重量%至30重量%、較佳10重量%至25重量%之範圍內。如本文中所闡述來量測，白色膜較佳呈現在約80單位至約120單位之範圍內之白度指數。白色膜通常呈現在0.4至1.75之範圍內、較佳至少0.5、較佳至少0.6、較佳至少0.7之TOD。

在替代實施例中，膜為灰色或黑色，通常呈現至少2.0、更通常至少3.0、更通常至少4.0之TOD，且此可藉由將有效量之失透劑(例如碳黑)或金屬填充劑(例如鋁粉)納入其中來達成，如業內中所已知。碳黑係較佳失透劑。通常，基於聚酯之重量，此一膜包含在約0.3重量%至約10重量%、較佳0.5重量%至7重量%、特定而言1重量%至5重量%且尤其2重量%至4重量%之範圍內之失透劑。失透劑適宜具有在0.01 μm 至1.5 μm 、特定而言0.02 μm 至0.05之範圍內之平均粒徑。此一不透明膜視情況亦可含有增白劑。

在較佳實施例中，聚酯膜為半透明或光學上透明。如本文中所定義，光學上透明膜具有不超過30%、較佳不超過15%、較佳不超過10%、較佳不超過6%、更佳不超過3.5%且特定而言不超過1.5%之所散射可見光之%(濁度)，及/或至少80%、較佳至少85%、更佳至少約90%之可見域(400 nm至700 nm)中光之總發光透射率(TLT)，且較佳地光學上透明膜呈現該等濁度及TLT標準中之兩者。半透明膜可具有至少50%、較佳至少60%及較佳至少70%之TLT。在此實

施例中，膜中之任何填充劑主要係用於改良膜之處置性之目的，且通常僅以通常不超過聚酯之約0.5重量%且較佳小於約0.3重量%之少量存在，且通常選自二氧化矽及滑石，較佳係二氧化矽。二氧化鈦亦可用於此實施例中，例如以視需要調節膜之半透明性，且亦通常以通常不超過聚酯之約1.0重量%、更通常不超過約0.5重量%且較佳不超過約0.3重量%之少量存在。在此實施例中，膜之捲繞性(即，當將膜捲繞成卷時不存在結塊或黏結)得以改良，而濁度或其他光學性質無不可接受的降低。

聚酯膜之固有黏度較佳係至少0.65，較佳至少0.7，且在一實施例中在0.65至約0.75之範圍內。具有相對高固有黏度之聚酯膜之使用提供經改良水解穩定性。

在一實施例中，聚酯膜之聚酯在(A)°C之溫度下呈現高溫吸熱峰且在(B)°C之溫度下呈現低溫吸熱峰，兩個峰均係藉由示差掃描量熱法(DSC)來量測，其中(A-B)之值係在15°C至50°C之範圍內，較佳在15°C至45°C之範圍內，更佳在15°C至40°C之範圍內，且在一實施例中在20°C至40°C之範圍內，且此特性可如本文中所揭示藉由控制正使用之特定聚酯之熱定型溫度來達成。呈現本文中所揭示範圍內之(A-B)值之優點係獲得水解穩定性之意外改良。

在150°C下經30分鐘，聚酯膜較佳(特定而言)在膜、特定而言雙軸定向膜之機器(縱向尺寸)上呈現較佳小於3%、較佳小於2%、較佳小於1.5%且較佳小於1.0%之低收縮率，且較佳地在膜之兩個尺寸(即，縱向及橫向尺寸)上呈

現該等低收縮率值。

除經改良抗水解性以外，相對於先前技術膜、特定而言彼等含有包含環氧化脂肪酸甘油酯之水解穩定劑者，本發明之聚酯膜呈現膜均勻性及品質之意外改良。特定而言，本發明之膜呈現較少輪廓缺陷及/或模具劃痕；膜幅之厚度及光透射之經改良均勻性；及經改良可加工性，而膜幅中無任何缺陷或斷裂。

在一實施例中，上文中所闡述之膜可具有佈置於其一個或兩個表面上之一或多個額外層，以形成複合結構，例如以提供額外機械強度或電絕緣。此一複合結構之形成可藉由共擠出來實現，藉由各別膜形成層藉助多孔口模具之獨立孔口之同時共擠出，且其後合併仍熔融層，或較佳藉由單通道共擠出，其中先將各別聚合物之熔融物流合併於通向模具歧管之通道內，且其後在流線流不混雜之條件下自模具孔口一起擠出，從而產生多層膜，其可如上文中所闡述來定向並熱定型。形成多層膜之其他方法包括兩種或更多種預形成層之層壓及將膜-形成層塗佈於基礎層之一個或兩個表面上。塗佈可藉由使用任何適宜塗佈技術來實現，包括凹版輥塗、逆輥塗佈、浸漬塗佈、珠粒塗佈、擠出-塗佈、熔體-塗佈或靜電噴霧塗佈。任何塗佈步驟較佳避免使用有機溶劑，且較佳「直列式」實施，即，其中塗佈步驟在膜製造期間且在所採用之任何拉伸操作之前、在其期間或介於其之間進行。

任何額外層較佳係選自衍生自上文中所闡述之二羧酸及

二醇之聚酯，且較佳選自PET或基於PET之聚酯。任何額外層可包含上文所提及之添加劑中之任一者，特定而言一或多種獨立地選自水解穩定劑、UV吸收劑、抗氧化劑及微粒無機填充劑之添加劑，其中任何額外層中之該或該等添加劑可與上文中所闡述本發明膜中之任何此添加劑相同或不同，且其中該或該等添加劑且特定而言該或該等水解穩定劑可與彼等上文中所闡述者相同或不同。額外層具有較佳在約50 μm 至約500 μm 之範圍內、更佳不超過約250 μm 、且通常介於約100 μm 與250 μm 之間、較佳介於約100 μm 與150 μm 之間之厚度。

在本發明之一實施例中，上文中所闡述之膜已將額外聚合層佈置於其第一表面，較佳地在該膜之第二表面上無任何其他層。在此實施例中，本發明之膜較佳係不透明或白色膜，且額外聚合層較佳為半透明，其具有不超過約30%、通常不超過約20%且在一實施例中不超過約15%之濁度。根據本發明之此實施例之膜在PV電池中尤其用作後平面。

本發明之膜意欲且適用於水解穩定性甚為關鍵之任何環境，例如用於潮濕條件及升高之溫度下，且用於外部應用中，且本文中尤其感興趣者係光伏打(PV)電池。PV電池係多層總成通常包含前平面、電極層、光伏打作用層及後平面。染料敏化PV電池尤其感興趣，其中吸光作用層包含藉由吸收入射光激發之染料。本發明之膜尤其用作PV電池之前平面或後平面、特定而言後平面，或以層形式存在於其

中。

根據本發明之另一態樣，提供包含前平面、電極層、光伏打作用層及後平面之光伏打電池，其中前平面及/或後平面包含本發明之膜，且特定而言其中至少後平面包含本發明之膜。

根據本發明之另一態樣，提供包含前平面(其可係撓性聚合前平面或玻璃前平面)、電極層、光伏打作用層及後平面之光伏打電池，通常其中將電極層及光伏打作用層囊封於業內已知之適宜囊封劑(例如乙烯乙酸乙烯酯(EVA)樹脂基質)中，且其中該後平面包含本發明之膜，較佳地其中該膜係不透明或白色膜，且較佳其中該膜已將額外聚合層佈置於其第一表面上，較佳地在該膜之第二表面上無任何其他層，其中該額外聚合層較佳為透明，其具有不超過約30%、通常不超過約20%且在一實施例中不超過約15%之濁度。在此一PV電池中。本發明之膜在多層總成中為最外層且通常暴露於大氣中，且(例如)使用適宜黏著劑(例如EVA)將該額外聚合層層壓至光伏打作用層。

根據本發明之另一態樣，提供用於製造如本文中所定義之包含聚酯(較佳聚對苯二甲酸乙二酯)之雙軸定向聚酯膜之製程，其中該製程包含：

- (i) 擠出熔融聚酯(較佳聚對苯二甲酸乙二酯)及選自具支鏈單羧酸之環氧丙基酯之水解穩定劑的層，較佳其中擠出溫度係在約280°C至約300°C之範圍內(更佳在約285°C至約290°C之範圍內)，其中該單羧酸具有

5個至50個碳原子，其中水解穩定劑係以其與該聚酯之至少一些端基之反應產物之形式存在於擠出物中，且其中該聚酯進一步包含選自由第I族及第II族金屬陽離子組成之群之金屬陽離子及/或其中該反應產物係藉由水解穩定劑與聚酯之端基在選自由第I族及第II族金屬陽離子組成之群之金屬陽離子之存在下反應而獲得；

(ii) 使擠出物驟冷；

(iii) 在兩個相互垂直方向上拉伸經驟冷擠出物；及

(iv) 對膜進行熱定型，其較佳在自約200°C至225°C之範圍內。

根據本發明之另一態樣中，提供改良雙軸定向聚酯膜之抗水解性之方法，該方法包含使聚酯(較佳聚對苯二甲酸乙二酯)與至少一種選自具支鏈單羧酸之環氧丙基酯之水解穩定劑反應之步驟，其中單羧酸具有5個至50個碳原子，其中該水解穩定劑係以其與該聚酯之至少一些端基之反應產物之形式存在於膜中，且其中該反應產物係藉由水解穩定劑與聚酯之端基在選自由第I族及第II族金屬陽離子組成之群之金屬陽離子之存在下反應而獲得。該方法進一步包含製造如本文中所闡述之該雙軸定向聚酯膜之步驟，特定而言包含上文中所提及之擠出、驟冷、拉伸及熱定型步驟(i)至(iv)之步驟。

根據本發明之另一態樣中，提供選自由第I族及第II族金屬陽離子組成之群之金屬陽離子之用途，特定而言其中該

用途係該金屬陽離子作為觸媒之用途，用於改良雙軸定向聚酯膜(較佳聚對苯二甲酸乙二酯)之抗水解性之目的，該雙軸定向聚酯膜包含至少一種選自具支鏈單羧酸之環氧丙基酯之水解穩定劑，其中單羧酸具有5個至50個碳原子，其中該水解穩定劑係以其與該聚酯之至少一些端基之反應產物之形式存在於膜中，且其中該反應產物係藉由水解穩定劑與聚酯之端基在第I族或第II族金屬陽離子之存在下反應而獲得。

根據本發明之另一態樣中，提供選自由第I族及第II族金屬陽離子組成之群之金屬陽離子之用途，特定而言其中該用途係該金屬陽離子作為觸媒之用途與選自具支鏈單羧酸之環氧丙基酯之水解穩定劑之用途的組合，用於改良雙軸定向聚酯膜(較佳聚對苯二甲酸乙二酯)之抗水解性之目的，其中單羧酸具有5個至50個碳原子，其中該水解穩定劑係以其與該聚酯之至少一些端基之反應產物之形式存在於膜中，且其中該反應產物係藉由水解穩定劑與聚酯之端基在第I族或第II族金屬陽離子之存在下反應而獲得。

根據本發明之另一態樣中，提供本文中所定義之膜或複合結構在光伏打電池中作為後平面之用途。

性質量測

使用以下分析來表徵本文中所闡述之膜：

- (i) 藉由使用M57D球形濁度計(漫射系統)根據標準測試方法ASTM D1003量測穿過膜之總厚度之總發光透射率(TLT)及濁度(所散射之經透射可見光之%)來評價透明度。

- (ii) 使用 Macbeth 密度計 TR 927 (自 Dent and Woods 有限公司, Basingstoke, UK 獲得) 在透射模式下量測透射光學密度 (TOD)。
- (iii) 使用 Colorgard 系統 2000, Model/45 (由 Pacific Scientific 製造) 及 ASTM D 313 之原理量測白度指數。
- (iv) 藉由溶液黏度測定法依照 ASTM D5225-98(2003) 在 ViscotekTM Y-501C 相對黏度計上 (參見, 例如, *American Laboratory* 之 Hitchcock、Hammons & Yau (1994 年 8 月) 「The dual-capillary method for modern-day viscometry」) 藉由在 25°C 下使用聚酯存於鄰氯苯酚中之 0.5 重量 % 溶液並使用 Billmeyer 單點法計算固有黏度來量測固有黏度 (單位為 dL/g) :

$$\eta = 0.25\eta_{red} + 0.75(\ln \eta_{rel})/c$$

其中 :

η = 固有黏度 (以 dL/g) ,

η_{rel} = 相對黏度 ,

c = 濃度 (以 g/dL) , 且

η_{red} = 降低之黏度 (以 dL/g) , 其等於 $(\eta_{rel} - 1)/c$ (亦表示為 η_{sp}/c , 其中 η_{sp} 係比黏度)。

- (v) 藉由高壓釜測試中經加速老化來評估膜之抗水解性。將膜之樣品切成 10 mm 寬之條帶並置於在 121°C 及 1.2 巴 (bar) 壓力下操作之高壓釜中。然後以各種時間間隔量測與聚合物之老化相關之性質。特定而言, 量測聚酯抗張強度 (脆度) 作為聚合物之斷裂伸長率 (ETB)。通常

未老化之膜呈現超過100%之ETB值。一般而言，膜在其最終用途中保持有用直至膜之ETB降低至小於10%。在本文中所闡述之經加速老化測試中，在121℃及1.2巴壓力下在至少56小時、較佳至少60小時、較佳至少64小時、較佳至少68小時、較佳至少72小時、較佳至少76小時、較佳至少84小時、較佳至少88小時且更佳至少92小時之後，本發明之較佳膜呈現至少10%之ETB。

- (vi) 根據測試方法ASTM D882量測斷裂伸長率。使用直尺及經校準樣品切割器(10 mm+/- 0.5 mm)沿機器方向切出5個膜條帶(長度為100 mm)。使用Instron 3111型材料測試機，使用具有橡膠布缺面之氣動作用夾具來測試每一樣品。控制溫度(23℃)及相對濕度(50%)。十字頭速度(分離速率)係25 mm.min⁻¹。應變率係50%。其係藉由由夾具(樣品長度)之間之初始距離除以分離速率來計算。該設備記錄每一樣品之斷裂伸長率。斷裂伸長率(ϵ_B (%))係定義為：

$$\epsilon_B(\%) = (\text{斷裂伸長} / L_0) \times 100$$

其中 L_0 係夾具之間樣品之原始長度。

- (vii) 根據ISO 4892-2測試聚酯膜之耐候性。

- (viii) 評估尺寸200 mm × 10 mm之膜樣品之熱收縮率，將該等膜樣品在相對於膜之機器及橫向方向之特定方向上切割並加以標記用於目測。樣品之較長尺寸(即，200 mm尺寸)對應於正測試收縮率之膜方向，即，為了評

估機器方向上之收縮率，測試樣品之200 mm尺寸沿膜之機器方向定向。將試樣加熱至150°C之預定溫度(藉由置於在彼溫度下之加熱烘箱中)並保持30分鐘之間隔後，將其冷卻至室溫並再次手動量測其尺寸。計算熱收縮率並表示為佔初始長度之百分比。

- (ix) 使用Perkin Elmer DSC 7儀器獲得示差掃描量熱儀(DSC)掃描。將重5 mg之聚酯膜樣品囊封至標準Perkin Elmer 鋁DSC坩堝中。將膜及坩堝壓平坦，以確保部分地限制該膜，以使加熱期間之定向弛豫之效應最小化。將試樣置於儀器之樣品固持器中並以80°C/分鐘自30°C加熱至300°C，以記錄相關跡線。使用乾的惰性吹洗氣體(氮氣)。充分校準DSC儀器之溫度及熱流軸線用於實驗條件，即，用於加熱速率及氣體流速。峰溫度(即，高溫吸熱峰(A)及低溫吸熱峰(B))之值視為自每一吸熱熔融製程開始至每一吸熱熔融製程結束所繪基線以上之最大位移。使用Perkin Elmer軟體內之標準分析程序推導峰溫度量測值。量測值之精確度及準確度係 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。樣圖係顯示於圖1中。

參照圖1圖解說明本發明，獲得本發明聚酯膜之典型DSC掃描(熱流對溫度)。圖1中標記為(A)之峰係具有250°C之值之高溫吸熱峰，且標記為(B)之峰係具有220°C之值之低溫吸熱峰，且因此值(A-B)係 $(250-220)=30^{\circ}\text{C}$ 。

藉由以下實例進一步闡釋本發明。該等實例並非意欲限制上文所闡述之本發明。在不背離本發明範圍之情況下可

對細節作出修改。

實例

對照1；比較實例1及2；實例1至12

藉由計量作為水解穩定劑以預定流速(0 ml/hr、800 ml/hr或960 ml/hr)(如以下表1中所顯示)直接進入膜生產線雙螺旋擠出機中之PET熔體物流(即，一旦聚酯處於熔融狀態)中的 CarduraTM E10P (Hexion Specialty Chemicals, Ohio, US；密度為0.97 g/cm³)以提供具有變化量之水解穩定劑之最終膜來製備第一系列聚酯膜。PET之流速係93.3 kg/hr。PET含有0 ppm、250 ppm、500 ppm或1000 ppm(相對於所產生聚合物之最終重量以重量計)之量之 Dispex G40 (Ciba/BASF；丙烯酸共聚物之鈉鹽；以40%固體水性分散液供應)，其在聚合製程開始時與對苯二甲酸及乙二醇一起添加。PET聚合物進一步含有以聚酯之重量計為0.3 wt%之量之TiO₂以及聚酯之0.3 wt%之量之SiO₂。PET聚合物碎片具有0.79之固有黏度。

將混合物於285°C下熔體擠出，澆鑄至冷卻之旋轉鼓上並於86°C之溫度下在擠出之方向上拉伸至其初始尺寸之大約2.9倍。然後使冷卻之經拉伸膜進入110°C之溫度之拉幅機烤箱中，在該烤箱中將該膜乾燥並在側向方向上拉伸至其初始尺寸之大約3.4倍。在220°C或232°C之溫度下對雙軸拉伸膜進行熱定型。所得膜之最終厚度係50 μm。該膜為半透明，其具有76%之TLT及66%之濁度。量測該膜在經加速老化之前及其之後之斷裂伸長率來評價其抗水解性，

如本文中所定義。可藉由¹H NMR (D2-1,1,2,2-四氯乙烷作為溶劑；GSX-δ 400儀器，在80°C下)來量測最終膜中之水解穩定劑之量。

表1中之結果展示，即使在由Dispex添加劑所提供之鈉離子之不存在下水解穩定劑改良聚酯膜之抗水解性(如當比較實例1及2與對照1相比較時顯而易見)，但在添加由Dispex添加劑所提供之鈉離子後觀測到甚至更大之抗水解性改良(如(例如)當實例1至3與比較實例1相比較時顯而易見)。

在上文所闡述之本發明所有實例中，膜均勻性及膜品質優良，具有極低程度之模具劃痕或輪廓缺陷；在膜模具周圍未檢測到任何氣味；且所有膜展示良好可加工性。

比較實例3及4；實例13至20

使用上文所闡述之程序來製備第二系列之聚酯膜，只是PET聚合物含有在聚合製程開始時所添加之500 ppm IrganoxTM 1010 (Ciba-Geigy)，但不含有TiO₂或SiO₂，且膜為光學上透明。PET含有在聚合製程開始時所添加之500 ppm (相對於所產生聚合物之最終重量以重量計)之量之Dispex G40。如前文所述量測該膜之抗水解性，且結果係呈現於表2中。數據展示，不含填充劑之本發明膜亦呈現水解穩定劑與金屬陽離子之組合之意外效應。此第二系列之膜所呈現之抗水解性通常優於第一系列之膜之抗水解性，且本發明者將此差異歸因於不存在第二系列之填充劑，此乃因填充劑粒子可充當用於導致更大脆裂之額外結

晶之成核劑。

比較實例 5；實例 21

在該等實例中，經由上文中所闡述之緊密耦合之配置中的靜態混合器件連接聚合及膜製造製程。藉由對苯二甲酸二甲酯 (DMT) 及乙二醇之轉酯化來製備 PET 聚合物並依照標準技術在真空下聚合。在聚合階段之前且以 500 ppm 之量將 Dispex 添加劑注射至單體物流。在聚合反應器之後且以提供最終聚合物中之 0.5 wt% 之量將 Cardura 添加劑注射至聚合物物流中。通常依照上文所闡述之程序來另外製造膜，只是最終膜之厚度係 125 μm 且結晶器溫度係 228°C。結果係呈現於表 3 中。

表 1

	Cardura 流速 (ml/hr)	Dispex 添加劑 (ppm)	老化x小時後之ETB (%)											
			0	52	56	60	68	72	76	84	88	92	96	100
(i) 熱定型溫度=220℃														
對照1	0	0	188.36	13.1	3.43	2.46	2.1	1.45	0	0	0	0	0	0
比較實例1	800	0	172.6	106.01	90.16	37.94	4.36	2.37	0	0	0	0	0	0
實例1	800	250	180.26	176.69	156.91	154.51	126.36	105.97	8.55	3.05	2.13	1.2	0	0
實例2	800	500	163.68	175.32	185.77	175.08	172.36	163.53	159.38	127.09	104.4	11.78	6.37	4.63
實例3	800	1000	167.21	164.72	158.24	140.47	139.6	139.61	149.6	132.95	124.05	59.74	9.8	3.52
比較實例2	960	0	175.23	148.18	86.61	73.12	4.63	3.28	1.26	0	0	0	0	0
實例4	960	250	180.93	163.42	146.04	131.05	112.36	92.74	16.04	3.04	0	0	0	0
(ii) 熱定型溫度=232℃														
實例5	0	250	182.21	18	3.09	3.07	1.65	1.73	1.2	0.16	1.18	0	0	0
實例6	0	500	192.81	39.62	4.23	3.31	1.5	1.5	1.1	0.33	1.14	0	0	0
實例7	0	1000	182.3	16.78	5.47	3.87	4.32	2.29	0.78	1.36	1.19	0	0	0
實例8	800	250	188.45	174.67	131.67	115.79	84.36	6.41	4.32	2.37	1.36	1.33	0	0
實例9	800	500	187.71	207.28	181.64	171.33	156.39	135.43	71.68	27.81	6.82	3.27	2.78	2.865
實例10	800	1000	199.78	179.3	171.04	162.67	121.3	91.42	126.47	97.58	9.2	3.74	2.36	2.21
實例11	960	250	185.29	172.67	156.01	134.51	106.96	80.97	8.34	1.39	0	0	0	0
實例12	960	500	189.94	170.96	165.35	161.44	142.36	132.53	108.59	30.36	11.89	3.54	3	2.88

表 2

	Cardura 流速 (ml/hr)	Dispex 添加劑 (ppm)	老化x小時後之ETB (%)											
			0	40	48	60	72	80	84	88	92	96	100	
(i) 熱定型溫度=220℃														
比較實例3	0	500	152.32	134.01	124.14	88.32	3.88	2.99	2.12	0	0	0	0	0
實例13	360	500	144.01	160.19	163.37	132.31	116.66	61.83	17.3	5.28	3.26	2.62	0	0
實例14	520	500	130.19	149.45	150.96	127.2	120.37	69.94	52.85	23.55	3.47	3.7	0	0
實例15	640	500	153.26	168.87	140.76	137.7	136.43	121.33	86.64	64.68	32.7	9.86	3.71	0
實例16	800	500	135.06	165.51	147.91	133.55	130.41	94.5	112.91	86.77	46.06	16.71	5.5	0
(ii) 熱定型溫度=232℃														
比較實例4	0	500	165.32	154.65	107.48	45.23	2.2	1.75	1.49	0	0	0	0	0
實例17	360	500	156	144.52	139.41	111.87	16.83	3.67	2.16	1.35	0	0	0	0
實例18	520	500	164	146.32	138.09	98.2	32.18	3.25	3.37	1.24	0	0	0	0
實例19	640	500	175.53	153.11	150.69	133.06	87.26	30.29	31.01	3.31	2.58	0.92	0	0
實例20	800	500	158.48	164.23	161.21	161.64	102.05	13.53	8.11	2.47	3.36	0	0	0

表 3

	Cardura 量 (wt%)	Dispex 添加劑 (ppm)	老化x小時後之ETB (初始值之%)								
			0	52	60	64	72	76	84	88	92
比較實例5	0	500	100	87	48	2.9	1.7	1.2	n/m	n/m	n/m
實例21	0.5	500	100	n/m	n/m	n/m	n/m	n/m	55	37	30

n/m = 未量測

【圖式簡單說明】

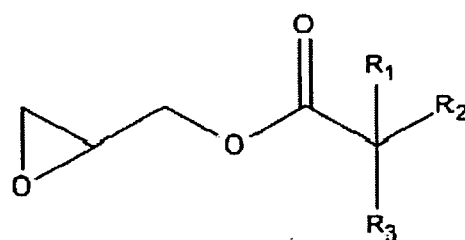
圖 1 顯示本發明聚酯膜之所獲得之典型 DSC 掃描 (熱流對溫度)。

七、申請專利範圍：

1. 一種雙軸定向聚酯膜，其包含聚酯及至少一種選自具支鏈單羧酸之環氧丙基酯之水解穩定劑，其中該聚酯為聚對苯二甲酸乙二酯，其中該單羧酸具有 5 個至 50 個碳原子，其中該水解穩定劑係以其與該聚酯之至少一些端基之反應產物之形式存在於該膜中，且其中該反應產物係藉由使該水解穩定劑與該聚酯之該等端基在選自由第 I 族及第 II 族金屬陽離子組成之群之金屬陽離子之存在下反應而獲得。
2. 一種雙軸定向聚酯膜，其包含聚酯及至少一種選自具支鏈單羧酸之環氧丙基酯之水解穩定劑，其中該聚酯為聚對苯二甲酸乙二酯，其中該單羧酸具有 5 個至 50 個碳原子，其中該水解穩定劑係以其與該聚酯之至少一些端基之反應產物之形式存在於該膜中，且其中該聚酯膜進一步包含選自由第 I 族金屬陽離子組成之群之金屬陽離子。
3. 如請求項 1 之聚酯膜，其中該等金屬陽離子係選自由第 I 族金屬陽離子組成之群。
4. 如請求項 1、2 或 3 之聚酯膜，其中該等金屬陽離子係鈉陽離子。
5. 如請求項 1、2 或 3 之聚酯膜，其中相對於聚酯之量，存在於該膜中及/或在該水解穩定劑與該聚酯之該等端基之該反應期間存在於該反應混合物中之該金屬陽離子之量係至少 45 重量 ppm。
6. 如請求項 1、2 或 3 之聚酯膜，其中該聚酯膜中該聚酯之

固有黏度係至少約 0.65 dL/g。

7. 如請求項 1、2 或 3 之聚酯膜，其中相對於該層之總重量，該水解穩定劑係以在 0.1% 至 2.0% 之範圍內之量存在。
8. 如請求項 1、2 或 3 之聚酯膜，其中該聚酯膜中之該或該等水解穩定劑基本上係由至少一種具支鏈單羧酸之環氧丙基酯組成。
9. 如請求項 1、2 或 3 之聚酯膜，其中該具支鏈單羧酸具有 5 個至 15 個碳原子，及/或其中該具支鏈單羧酸係飽和的，及/或該具支鏈單羧酸係合成材料。
10. 如請求項 1、2 或 3 之聚酯膜，其中該水解穩定劑係藉由環氧氯丙烷與該具支鏈單羧酸之反應來製造。
11. 如請求項 1、2 或 3 之聚酯膜，其中該水解穩定劑具有式 (I)：



(I)

其中：

R^1 及 R^2 係獨立地選自烷基，且 R^1 及 R^2 中之至少一者係選自甲基；

R^3 係選自氫及烷基；且

其中該等烷基 R^1 、 R^2 及 R^3 中之碳原子之總數係 3 至

48。

12. 如請求項11之聚酯膜，其中 R^1 係選自甲基，且 R^2 及 R^3 係獨立地選自烷基，其中該等烷基 R^2 及 R^3 中之碳原子之總數係7。
13. 如請求項1、2或3之聚酯膜，其中藉由在將該聚酯澆鑄成膜之前將添加劑注射至熔融聚酯中來使該水解穩定劑與該聚酯反應。
14. 如請求項1、2或3之聚酯膜，其中該聚酯膜進一步包含UV吸收劑。
15. 如請求項14之聚酯膜，其中該UV吸收劑係有機UV吸收劑。
16. 如請求項15之聚酯膜，其中該有機UV吸收劑係選自二苯基酮、苯并三唑、苯并噁嗪酮及三嗪。
17. 如請求項14之聚酯膜，其中相對於該層之總重量，UV吸收劑之量係在0.1重量%至10重量%之範圍內。
18. 如請求項15之聚酯膜，其中相對於該層之總重量，UV吸收劑之量係在0.1重量%至10重量%之範圍內。
19. 如請求項1、2或3之聚酯膜，其已藉由在約200°C至約225°C之範圍內之溫度下熱定型來穩定，及/或其中該聚酯膜之該聚酯在(A)°C之溫度下呈現高溫吸熱峰且在(B)°C之溫度下呈現低溫吸熱峰，兩個峰均係藉由示差掃描量熱法(DSC)來量測，其中(A-B)之值係在15°C至50°C之範圍內。
20. 如請求項1、2或3之聚酯膜，根據ASTM D882所量測，

當在121℃及1.2巴壓力下老化時，在至少56小時之後其呈現至少10%之斷裂伸長率。

21. 如請求項1、2或3之聚酯膜，其呈現不超過30%之濁度及/或至少50%之TLT，及/或其中該聚酯膜係選自由白色膜、黑色膜及不透明膜組成之群。
22. 如請求項1、2或3之聚酯膜，其進一步包含抗氧化劑。
23. 如請求項1、2或3之聚酯膜，其已將額外聚合層佈置於其第一表面上，其中該額外聚合層係視情況包含一或多種獨立地選自水解穩定劑、UV吸收劑、抗氧化劑及微粒無機填充劑之添加劑之聚酯層。
24. 如請求項23之聚酯膜，其中該第二層呈現不超過約30%之濁度。
25. 如請求項1、2或3之聚酯膜，其具有佈置於其一個或兩個表面上之一或多個額外層，以形成複合結構。
26. 如請求項25之聚酯膜，其中一或多個額外層係選自PET或基於PET之聚酯，且包含選自具支鏈單羧酸之環氧丙基酯之水解穩定劑，其中該單羧酸具有5個至50個碳原子，其中該水解穩定劑係以其與該聚酯之至少一些端基之反應產物之形式存在於該一或多個額外層中。
27. 如請求項26之聚酯膜，其中在該一或多個額外層中之該水解穩定劑係如請求項8至10中任一項所定義。
28. 如請求項23之聚酯膜，其中該膜係藉由共擠出各別膜形成層形成。
29. 如請求項25之聚酯膜，其中該膜係藉由共擠出各別膜形

成層形成。

30. 如請求項26之聚酯膜，其中該膜係藉由共擠出各別膜形成層形成。
31. 如請求項1或2之聚酯膜，其中在環氧丙基醚化合物之不存在下，該水解穩定劑係選自具支鏈單羧酸之環氧丙基酯。
32. 如請求項26之聚酯膜，其中在環氧丙基醚化合物之不存在下，該水解穩定劑係選自具支鏈單羧酸之環氧丙基酯。
33. 一種如請求項1至32中任一項之聚酯膜之用途，其係用作光伏打電池中之一層，該光伏打電池通常包含前平面、電極層、光伏打作用層及後平面。
34. 如請求項33之用途，其中該後平面包含該聚酯膜。
35. 一種光伏打電池，其包含前平面、電極層、光伏打作用層及後平面，其中該前平面及/或該後平面包含如請求項1至32中任一項所定義之膜。
36. 如請求項35之光伏打電池，其中將該等電極層及光伏打作用層囊封於適宜囊封劑中，且其中該後平面包含如請求項1至32中任一項所定義之膜。
37. 如請求項36之光伏打電池，其中該膜係不透明或白色膜，其中該膜已將額外聚合層佈置於其第一表面上，其中該額外層呈現不超過約30%之濁度，且其中該膜為該多層總成中之最外層。
38. 一種用於製造如請求項1之雙軸定向聚酯膜之方法，其

中該方法包含：

(i) 擠出熔融聚酯及至少一種選自具支鏈單羧酸之環氧丙基酯之水解穩定劑的層，其中該單羧酸具有5個至50個碳原子，其中該水解穩定劑係以其與該聚酯之至少一些端基之反應產物之形式存在於該擠出物中，且其中該反應產物係藉由使該水解穩定劑與該聚酯之該等端基在選自由第I族及第II族金屬陽離子組成之群之金屬陽離子之存在下反應而獲得；

(ii) 使該擠出物驟冷；

(iii) 在兩個相互垂直方向上拉伸該經驟冷擠出物；及

(iv) 對該膜進行熱定型。

39. 如請求項38之方法，其中在自約200°C至約225°C範圍內之溫度，對該膜進行熱定型。

40. 如請求項38之方法，其中該方法包含藉由使環氧氯丙烷與該具支鏈單羧酸反應來製造該水解穩定劑之另一步驟。

41. 如請求項38之方法，其中在環氧丙基醚化合物之不存在下，該水解穩定劑係選自具支鏈單羧酸之環氧丙基酯。

八、圖式：

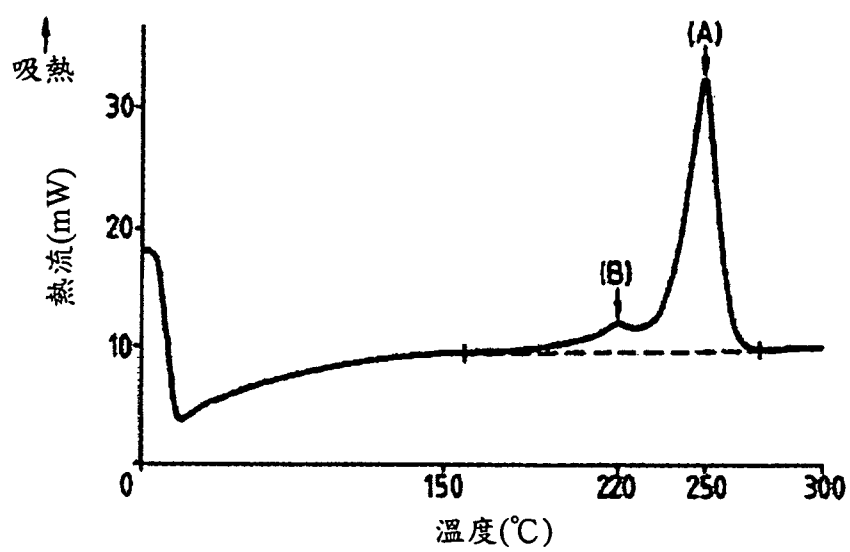


圖 1