



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101511587 B

(45) 授权公告日 2012.06.27

(21) 申请号 200780032053.X

(22) 申请日 2007.08.29

(30) 优先权数据

06119894.1 2006.08.31 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.02.27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/058986 2007.08.29

(87) PCT申请的公布数据

W02008/025796 DE 2008.03.06

(73) 专利权人 特里奥凡德国有限公司及两合公司

地址 德国诺因基兴

专利权人 博里利斯技术有限公司

(72) 发明人 D·布施 T·摩尔 J·费比格

F·雅克布斯 Y·丹尼尔斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 刘明海

(51) Int. Cl.

B32B 27/32 (2006.01)

H01G 4/30 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0909638 A2, 1999.04.21, 全文.

CN 1432597 A, 2003.07.30, 全文.

审查员 宋聪雨

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

双轴取向的电绝缘薄膜

(57) 摘要

本发明涉及双轴取向的电绝缘薄膜,所述电绝缘薄膜含有由聚丙烯 P1 和与其不同的聚丙烯 P2 组成的混合物。聚丙烯 P1 是具有 $M_w/M_n > 5$ 和至少 95% 的内消旋五单元组等规率的线性聚丙烯,且聚丙烯 P2 具有长链支化。

1. 双轴取向的电绝缘薄膜,所述电绝缘薄膜含有由聚丙烯 P1 和与其不同的聚丙烯 P2 组成的混合物,其中聚丙烯 P1 是线性聚丙烯且具有 > 5 的 M_w/M_n 和至少 95% 的内消旋五单元组等规率,且聚丙烯 P2 具有长链支化,其中所述混合物含有 70 至 99 重量%的 P1 和 1 至 30 重量%的 P2。

2. 根据权利要求 1 所述的电绝缘薄膜,其特征在于,聚丙烯 P2 的支化指数 g' 在 0.6 至 0.9 的范围内。

3. 根据权利要求 1 或 2 的电绝缘薄膜,其特征在于,所述薄膜含有 95-100 重量%的所述混合物。

4. 根据权利要求 1 的电绝缘薄膜,其特征在于,聚丙烯 P1 具有 $> 95\%$ 的基于三单元组的链等规率指数。

5. 根据权利要求 4 的电绝缘薄膜,其特征在于,聚丙烯 P1 具有 > 95 至 99.9% 的基于三单元组的链等规率指数。

6. 根据权利要求 1 的电绝缘薄膜,其特征在于,所述由 P1 和 P2 组成的混合物具有 $< 50\text{ppm}$ 的灰分含量,和最高 10ppm 的氯含量。

7. 根据权利要求 6 所述的电绝缘薄膜,其特征在于,所述由 P1 和 P2 组成的混合物具有 10-40ppm 的灰分含量,和 > 0 至 5ppm 的氯含量。

8. 根据权利要求 1 的电绝缘薄膜,其特征在于,所述薄膜单侧地或两侧地在其表面上被金属化。

9. 根据权利要求 1 的电绝缘薄膜,其特征在于,所述膜具有最高 $20\mu\text{m}$ 的厚度。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的电绝缘薄膜作为在电容器中的电介质薄膜的用途。

11. 含有根据权利要求 1-9 中任一项所述的电绝缘薄膜的电容器。

双轴取向的电绝缘薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及用作电容器中的电绝缘薄膜的具有改进性能的聚丙烯薄膜。

背景技术

[0002] EP-A-0 776 926 描述了一种用于电容器应用的双轴取向的薄膜,其在 120℃下在纵向和横向上具有 1-4%的总收缩率。该薄膜由高等规度的聚丙烯构成并具有 98-99.5%的等规度和 > 99%的等规五单元组 (Pentad) 分率。

[0003] 在 WO 97/05634 中描述了一种电容器,其电介质由具有大于 1500MPa 的弹性模量、高于 110℃的流动温度和高于 150℃的维卡软化点的聚丙烯薄膜构成。所述薄膜尤其具有在 100-150℃下在纵向上的改进的收缩特性。在横向上的收缩特性没有描述。

[0004] EP 1 398 344 A1 描述了一种用于制备双轴取向的聚丙烯薄膜的方法。所述聚丙烯具有与选择的 MFI 结合的特殊熔体强度。描述了所述薄膜在包装领域中的使用。其它的应用未被提及。

[0005] JP 2006-63186 描述了由具有窄分子量分布和高等规度的聚丙烯构成的薄膜。根据该教导,具有 $M_w/M_n < 5$ 的高等规度聚丙烯在由其制得的薄膜的耐热性方面是有利的,但可拉伸性由于提高的结晶度而是困难的。为了解决该问题,用 HMS 聚丙烯掺混高等规度聚丙烯原料。高等规度、窄分布的原料的优点得到保持,该混合物的可拉伸性明显更好且所述薄膜具有更好的厚度均匀性。此外,描述了由所述混合物构成的薄膜具有改进的击穿电压。

[0006] 电击穿电压是对电绝缘薄膜而言的重要质量标准。击穿电压是电容器能够负载的最高电压。如果达到击穿电压,则发生薄膜的击穿,其损害电容并可直至导致电容器完全失效。在给定的温度下的最高电击穿电压既取决于薄膜厚度,也取决于所述电绝缘薄膜的耐热性。可达到的击穿电压随温度的上升而降低。因此,依据特定的最高使用温度设计电容器,该使用温度不应被超过。因此,在超过使用温度的情况下,可能发生由于击穿而电容器失效。这个缺陷根据现有技术仅能通过提高的薄膜厚度来弥补,由此对部件缩小设置了限制。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于,提供一种双轴取向的聚丙烯薄膜,所述聚丙烯薄膜有助于由该聚丙烯薄膜制得的电容器的改进的使用性能。尤其是与电容器更好的耐热性伴随出现的电击穿电压的改进(提高)在本领域是持久的需求。

[0008] 为了制备薄膜电容器,一般首先将薄膜金属化并随后卷绕。所述薄膜的金属化过程已经包括温度负荷,所述薄膜必须经受住该温度负荷,即在金属化过程中,不允许发生由于收缩造成的薄膜尺寸变化。

[0009] 已经发现,尤其是在用于高电压应用的所谓余弦电容器中,局部地在电容器内部通过流动电流或在薄膜层之间的放电过程,在局部区域可能出现极端温度,即所谓的热点温度。在此,根据本发明的研究在有些地方达到明显高于 120℃直至 140℃的温度。因此,

所述薄膜不仅在加工为金属化卷装期间而且在电容器的使用期间经常被暴露于升高的温度下。

[0010] 根据本发明上述目的通过一种双轴取向的电绝缘薄膜得以实现,所述电绝缘薄膜含有由聚丙烯 P1 和与其不同的聚丙烯 P2 组成的混合物,其中聚丙烯 P1 是线性聚丙烯且具有 $M_w/M_n > 5$ 和至少 95% 的内消旋五单元组分率,且聚丙烯 P2 具有长链支化。

[0011] 本发明提供如下技术方案。

[0012] 第 1 项、双轴取向的电绝缘薄膜,所述电绝缘薄膜含有由聚丙烯 P1 和与其不同的聚丙烯 P2 组成的混合物,其中聚丙烯 P1 是线性聚丙烯且具有 > 5 的 M_w/M_n 和至少 95% 的内消旋五单元组等规率,且聚丙烯 P2 具有长链支化,其中所述混合物含有 70 至 99 重量% 的 P1 和 1 至 30 重量% 的 P2。

[0013] 第 2 项、根据第 1 项所述的电绝缘薄膜,其特征在于,聚丙烯 P2 的支化指数 g' 在 0.6 至 0.9 的范围内。

[0014] 第 3 项、根据第 1 或 2 项的电绝缘薄膜,其特征在于,所述薄膜含有 95-100 重量% 的所述混合物。

[0015] 第 4 项、根据第 1 项的电绝缘薄膜,其特征在于,聚丙烯 P1 具有 $> 95\%$ 的基于三单元组的链等规率指数。

[0016] 第 5 项、根据第 4 项的电绝缘薄膜,其特征在于,聚丙烯 P1 具有 > 95 至 99.9% 的基于三单元组的链等规率指数。

[0017] 第 6 项、根据第 1 项的电绝缘薄膜,其特征在于,所述由 P1 和 P2 组成的混合物具有 $< 50\text{ppm}$ 的灰分含量,和最高 10ppm 的氯含量。

[0018] 第 7 项、根据第 6 项所述的电绝缘薄膜,其特征在于,所述由 P1 和 P2 组成的混合物具有 $10-40\text{ppm}$ 的灰分含量,和 > 0 至 5ppm 的氯含量。

[0019] 第 8 项、根据第 1 项的电绝缘薄膜,其特征在于,所述薄膜单侧地或两侧地在其表面上被金属化。

[0020] 第 9 项、根据第 1 项的电绝缘薄膜,其特征在于,所述膜具有最高 $20\mu\text{m}$ 的厚度。

[0021] 第 10 项、根据第 1-9 项中任一项所述的电绝缘薄膜作为在电容器中的电介质薄膜的用途。

[0022] 第 11 项、含有根据第 1-9 项中任一项所述的电绝缘薄膜的电容器。

[0023] 根据本发明所述薄膜含有由至少两种不同的聚合物 P1 和 P2 组成的混合物和任选地少量常规添加剂,例如稳定剂和中和剂。第一组分 P1 是聚丙烯,其由于其特别的纯度(低灰分含量和氯含量)而适于制备电绝缘薄膜。所述聚丙烯的特征在于宽分子量分布与高等规度结合。结构上所述材料具有线性链结构,如其通常在用于薄膜的聚丙烯方面常见的那样。所述第二组分是丙烯聚合物 P2,其与 P1 在结构上不同并具有长链支化。

[0024] 所述薄膜一般含有至少 95-100 重量%,优选 98 至 < 100 重量% 的所述聚合物混合物,每种情况下基于所述薄膜或者所述层计。所述混合物的组成可原则上在宽范围内变化。一般优选聚合物 P1 构成所述混合物的主要组分,即 P1 含量为 > 50 至 < 100 重量%, P2 相应地为 < 50 至 > 0 重量%,每种情况下基于所述混合物的重量计。由 70-99 重量% P1 和 1-30 重量% P2,优选由 80-98 重量% P1 和 2-20 重量% P2 组成的混合物是优选的。具有 90-97 重量% P1 和 3-10 重量% P2 的混合物是尤其合适的。

[0025] 所有通常用于制备电绝缘薄膜的常规聚丙烯原料均可用作所述混合物的丙烯聚合物 P1, 只要所述聚丙烯原料满足具有 $M_w/M_n > 5$ 的分子量分布和至少 95% 的内消旋五单元组等规率 (Isotaxie)。丙烯聚合物 P1 含有至少 98 至 100 重量%, 尤其是 99 至 100 重量% 的丙烯。相应的至多 2 重量% 或者尤其是 0 至 1 重量% 的共聚单体含量, 如果存在, 通常由乙烯组成。每种情况下重量% 计的数据基于所述丙烯聚合物计。丙烯均聚物是优选的。

[0026] 根据本发明丙烯均聚物 P1 具有 > 5 , 优选 > 5 至 12, 尤其是 5.5 至 10 的 M_w/M_n 。 M_w/M_n 是丙烯聚合物的分子量分布的值 (借助 GPC 测定), 其表示为重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 的比率。所述内消旋五单元组等规率为优选 95-99.8%, 尤其是 96.5-99.5%。令人惊奇地所述薄膜的击穿电压的耐热性通过将长链支化的 P2 聚合物混入到宽分布的聚合物中而改进, 如果宽分布的聚合物 P1 的内消旋五单元组等规率具有至少 95% 的最低值。原本预期聚合物 P1 的宽分布如此大地损害耐热性, 以至于长链支化的聚合物 P2 的添加不再能弥补该损害。但所述添加甚至在掺混宽分布的聚丙烯的情况下令人惊奇地带来所期望的改进, 如果同时提供高等规率。如果所述宽分布的聚合物的内消旋五单元组等规率低于 95%, 则不会发现通过添加长链支化的聚合物 P2 带来的击穿电压的改进。

[0027] 聚丙烯 P1 一般具有 155 至 170°C, 优选 160 至 167°C 的熔点, 和 0.7 至 15g/10min, 优选 1.0 至 8.0g/10min 的熔体流动指数 (测量 ISO1133, 在 2.16kg 负荷和 230°C 下)。聚合物 P1 的可溶于正庚烷的比例一般为 0.2 至 4 重量%, 优选 1 至 2 重量%, 基于初始聚合物计, 相应于 96 至 99.8%, 优选 98-99% 的等规比例 (其中对此不可溶于正庚烷的比例被认为是等规比例)。聚合物 P1 的平均分子量 M_w (重均), 其借助 GPC 测定, 在 200,000 至 800,000, 优选 400,000 至 650,000 的范围内。

[0028] 借助 ^{13}C -NMR- 光谱法测定的丙烯均聚物 P1 的链等规率指数 (三单元组法, 下文称“三单元组值”) $> 95\%$, 优选 $> 95-99.9\%$, 更优选 > 97 至 99.5%。

[0029] 聚合物 P1 在结构上不同于聚合物 P2。与聚合物 P2 的具有链支化的结构相反, 聚合物 P1 具有线性结构。因此, P1 的支化指数 $g' = 1$ 。

[0030] 鉴于本发明的薄膜作为电容器薄膜的设计用途目的, 丙烯均聚物 P1 应具有 $< 50\text{ppm}$, 优选 10-40ppm 的灰分含量, 和最高 10ppm, 优选 > 0 至 5ppm 的氯含量。

[0031] 所述混合物的丙烯聚合物 P2 的特征在于特殊的长链支化结构。丙烯聚合物 P2 含有至少 98 至 100 重量%, 尤其是 99 至 100 重量% 的丙烯单元。最高 2 重量% 或者尤其是 0 至 1 重量% 的相应的共聚单体含量, 如果存在, 一般由乙烯单体组成。每种情况下以重量% 计的数据基于所述丙烯聚合物计。优选的是丙烯均聚物。

[0032] 丙烯聚合物 P2 一般具有 155 至 170°C, 优选 160 至 167°C 的熔点, 和 0.7 至 20g/10min, 优选 1.5 至 15g/10min 的熔体流动指数 (测量 ISO 1133, 在 2.16kg 的负荷和 230°C 下)。可溶于正庚烷的比例一般为 1 至 3 重量%, 优选 1 至 2 重量%, 基于初始聚合物计, 相应于 97 至 99%, 优选 98-99% 的等规比例。P2 的平均分子量 M_w (重均), 其借助 GPC 测定, 在 200,000 至 800,000, 优选 400,000 至 650,000 的范围内。丙烯聚合物 P2 的分子量分布 (借助 GPC 测定), 表示为重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 的比率, 一般为 2-11, 优选 5-10。

[0033] 借助 ^{13}C -NMR- 光谱法测定的丙烯聚合物 P2 的链等规率指数 (三单元组法, 下文称“三单元组值”) 为至少 92 至 99%, 优选 93 至 98%。因此, 为了本发明的目的, 既可使用具

有 95-99% 的三单元组值的高等规度丙烯聚合物 P2, 也可使用具有较低等规率值的丙烯聚合物 (其中三单元组值为 92 至 < 95%) 。

[0034] 鉴于本发明的薄膜作为电容器薄膜的设计用途目的, 丙烯均聚物 P2 也应具有 < 50ppm, 优选 10-40ppm 的灰分含量, 和最高 10ppm, 优选 > 0 至 5ppm 的氯含量, 其中任选地还可容忍更高的杂质, 如果以比较少的量添加 P2。原则上单个组分的杂质应使得由 P1 和 P2 组成的混合物不超过 < 50ppm 的所述灰分含量的上限和最高 10ppm 的所述氯含量的上限。

[0035] 根据本发明长链支化的 P2 的特征在于特殊的结构, 即其具有长链支化。支化的程度在使用所述支化聚合物的重均支化指数 g' 的情况下测定。重均支化指数 g' 被定义为 $g' = [IV]_{br}/[IV]_{lin} M_w$, 其中 g' 为重均支化指数, $[IV]_{br}$ 为所述支化聚丙烯的极限粘度和 $[IV]_{lin}$ 为具有与所述支化的聚丙烯相同的重均分子量的线性聚丙烯的极限粘度。在本领域中熟知, 支化度随 g' 值的减小而增加。参见 B. H. Zimm 和 W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 17, 1301 (1949)。

[0036] 通常本发明所使用的丙烯聚合物 P2 的支化指数 g' 在 0.60 至 0.90 的范围内。优选本发明的薄膜所使用的丙烯聚合物 P2 的支化指数 g' 为低于 0.88, 特别优选低于 0.85 和尤其特别优选低于 0.80。

[0037] 具有 $g' \leq 0.90$ 的丙烯聚合物 P2 的制备

[0038] 根据一系列的方法可以获得丙烯聚合物 P2, 例如通过用热分解性自由基形成剂处理所述线性丙烯聚合物和 / 或通过用电离辐射处理, 其中两种方法都可任选伴随或之后进行用双官能或多官能烯属不饱和单体, 例如丁二烯、异戊二烯、二甲基丁二烯、二乙烯基苯或三乙烯基苯的处理。其它的方法可适用于制备丙烯聚合物 P2, 前提是所获得的丙烯聚合物 P2 具有在 g' 方面所要求的性能。长链支化的聚丙烯例如还可通过使用茂金属催化剂的情况下的聚合反应而获得。

[0039] 在本发明的范围内, 所述“双官能烯属不饱和”或“双官能”是指存在两个非芳族双键, 例如在二乙烯基苯或环戊二烯中。仅使用这样的双官能烯属不饱和化合物, 其借助自由基是可聚合的。所述双官能不饱和单体在其化学键合的状态下不真是“不饱和的”, 因为两个双键分别用于与线性聚丙烯的聚合物链的共价键合。

[0040] 方法的实例 (用所述实例可得到具有 $g' \leq 0.90$ 的丙烯聚合物) 尤其为 :

[0041] 通过在熔体中与双马来酰亚氨基化合物反应而改性的聚丙烯 (EP 0 574 801 和 EP 0 574 804)

[0042] 通过用电离辐射处理而改性的聚丙烯 (EP 0 190 889 A2)

[0043] 通过用过氧化物在固相中 (EP 0 384 431 A2) 或者在熔体中 (EP 0 142 724 A2) 处理而改性的聚丙烯

[0044] 通过用双官能烯属不饱和单体在电离辐射作用下处理而改性的聚丙烯 (EP 0 678 527)

[0045] 通过用双官能烯属不饱和单体在过氧化物存在下在熔体中处理而改性的聚丙烯 (EP 0 688 817 和 EP 0 450 342)。

[0046] 通常从线性丙烯聚合物出发制备具有长链支化的丙烯聚合物 P2。

[0047] 根据优选的实施方式, 所述具有长链支化的丙烯聚合物的制备优选通过在

30-100℃的温度下使以颗粒形式的线性丙烯聚合物与有效量的有机过氧化物混合而进行。所述过氧化物必须是在较高温度下可分解的,并用作自由基形成剂。优选的过氧化物为酰基过氧化物、烷基过氧化物、氢过氧化物、过酸酯和 / 或过氧碳酸酯。所述过氧化物可以纯物质形式或以在有机溶剂中的溶液的形式或以母料的形式使用。优选所述过氧化物的量为 0.05 至 3 重量%,基于所述聚合物的重量计。

[0048] 挥发性双官能烯属不饱和单体在 20-120℃和优选 70-90℃的温度下由所述颗粒状聚合物从气相中吸收。双官能不饱和单体的量为优选 0.01 至 10 重量%和特别优选 0.05 至 2 重量%,基于所述聚合物的重量计。

[0049] 将含有过氧化物和双官能单体的混合物加热到直至 210℃的温度并使其熔融,优选在含有惰性气体和 / 或挥发性双官能单体的气氛中。所述过氧化物分解,并发生所产生的自由基、聚合物链和双官能单体之间的反应。

[0050] 最后为了除去未反应的单体和分解产物将所述熔体加热到 220-250℃。所述加热步骤和熔融步骤优选在连续操作的捏合机或挤出机中,优选在双螺杆挤出机中进行。

[0051] 然后,冷却所述具有长链支化的熔融的丙烯聚合物并使其成粒。

[0052] 在所述颗粒状聚合物上挥发性双官能单体的平均吸附时间有利地为 10 至 1000 秒,优选为 20 至 800 秒和特别优选为 60 至 600 秒。

[0053] 合适的有机过氧化物的实例为:

[0054] 酰基过氧化物,例如过氧化苯甲酰、过氧化 4- 氯苯甲酰、过氧化 3- 甲氧基苯甲酰和 / 或过氧化甲基苯甲酰;

[0055] 烷基过氧化物,如烯丙基 - 叔丁基过氧化物、2,2- 双(叔丁基过氧丁烷)、1,1- 双(叔丁基过氧基)-3,3,5- 三甲基环己烷、4,4- 双(叔丁基过氧基)戊酸正丁酯、二异丙基氨基甲基 - 叔戊基过氧化物、二甲基氨基甲基 - 叔戊基过氧化物、二乙基氨基甲基叔丁基过氧化物、二甲基氨基甲基 - 叔丁基过氧化物、1,1- 二(叔戊基过氧基)环己烷、叔戊基过氧化物、叔丁基枯烯基过氧化物、叔丁基过氧化物和 / 或 1- 羟丁基 - 正丁基过氧化物;

[0056] 过酸酯和过氧碳酸酯,如过乙酸丁酯、过乙酸枯烯基酯、过丙酸枯烯基酯、过乙酸环己酯、过己二酸二叔丁酯、过壬二酸二叔丁酯、过戊二酸二叔丁酯、过邻苯二甲酸二叔丁酯、过癸二酸二叔丁酯、过丙酸 4- 硝基枯烯基酯、过苯甲酸 1- 苯基乙酯、苯乙基硝基过苯甲酸酯、二环-(2,2,1)庚烷过羧酸叔丁基酯、4- 甲酯基过丁酸叔丁基酯、环丁烷过羧酸叔丁基酯、环己基过氧基羧酸叔丁基酯、环戊基过羧酸叔丁基酯、环丙烷过羧酸叔丁基酯、二甲基过肉桂酸叔丁基酯、2-(2,2- 二苯基乙烯基)过苯甲酸叔丁基酯、4- 甲氧基过苯甲酸叔丁基酯、过苯甲酸叔丁酯、叔丁基羧基环己烷、过萘甲酸叔丁酯、叔丁基过氧异丙基碳酸酯、过甲苯甲酸叔丁酯、1- 苯基环丙基过羧酸叔丁基酯、2- 丙基过戊烯-2- 酸叔丁基酯、1- 甲基环丙基过羧酸叔丁基酯、4- 硝基苯基过乙酸叔丁基酯、硝基苯基过氧基氨基甲酸叔丁基酯、N- 琥珀酰亚氨基过羧酸叔丁基酯、过巴豆酸叔丁酯、叔丁基过马来酸、过甲基丙烯酸叔丁酯、过辛酸叔丁酯、叔丁基过氧异丙基碳酸酯、过异丁酸叔丁酯、过丙烯酸叔丁酯和 / 或过丙酸叔丁酯;

[0057] 和这些过氧化物的混合物。

[0058] 挥发性双官能单体,其优选用于制备具有长链支化的丙烯聚合物,尤其为:

[0059] 二乙烯基化合物,如二乙烯基苯胺、间二乙烯基苯、对二乙烯基苯、二乙烯基戊烷

和 / 或二乙烯基丙烷；

[0060] 烯丙基化合物，如丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、马来酸烯丙酯甲酯和 / 或烯丙基乙烯基醚；

[0061] 二烯，如丁二烯、氯丁二烯、环己二烯、环戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、庚二烯、己二烯、异戊二烯和 / 或 1,4-戊二烯；

[0062] 和这些单体的混合物。

[0063] 特别优选的是丁二烯、异戊二烯、二甲基丁二烯和二乙烯基苯。

[0064] 在本发明的范围内发现，将聚合物 P2 混入到聚合物 P1 中令人惊奇地有助于改进所述电绝缘薄膜的电击穿电压，尽管聚合物 P1 具有相对宽的分子量分布。由本发明的聚合物混合物构成的薄膜出色地适合作为电容器薄膜。与由常规聚丙烯构成的已知的电容器薄膜相反，由上文所述的混合物构成的本发明的薄膜显示出更高的电击穿电压，所述电击穿电压甚至在升高的温度下也保持非常稳定且明显比在根据现有技术的电容器薄膜的情况下更高。

[0065] 所述薄膜一般含有 95-100 重量%的上文所述的混合物，尤其是 98 至 < 100 重量%，每种情况下基于所述薄膜的重量计，以及任选地，每种情况下有效量的常规添加剂，例如中和剂和稳定剂。一般鉴于作为电容器薄膜的用途不添加在包装薄膜领域中常规的添加剂如抗粘连剂、抗静电剂、润滑剂和颜料。

[0066] 作为稳定剂可使用常规的对乙烯聚合物、丙烯聚合物和其它 α -烯烃聚合物起稳定化作用的化合物。其添加量为 0.05-2 重量%。特别适合的是酚类稳定剂、碱金属硬脂酸盐 / 碱土金属硬脂酸盐和 / 或碱金属碳酸盐 / 碱土金属碳酸盐。优选以 0.05 至 0.6 重量%，尤其是 0.1 至 0.5 重量%的量，且以多于 500g/mol 的摩尔质量的酚类稳定剂。季戊四醇-四-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯 (Irganox 1010) 或 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯 (Irganox1330) 或 3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯 (BHT) 是特别有利的。中和剂优选为硬脂酸钙，其中还可任选地使用不损害所述薄膜的介电性能的其它常规中和剂。一般以 0.001 至 0.5 重量%，优选 0.005 至 0.1 重量%的量添加中和剂。以重量%计的数据每种情况下基于基础层的重量计。

[0067] 本发明的聚丙烯薄膜的总厚度可在宽范围内变化并取决于所预计的用途。其优选为 1 至 20 μm ，优选 2.5 至 15 μm 。已经发现，由本发明的混合物可特别有利地制得具有 < 5 μm ，优选 < 3 μm 的厚度的极薄膜。改进的击穿电压使得薄膜的厚度在电负载容量保持不变的情况下进一步减小成为可能。由此，进一步推动了电容器部件的小型化。在应用常规厚度的情况下提高的击穿电压同样提供了重要的优点。

[0068] 此外，本发明涉及按照自身已知的挤出方法制备本发明的聚丙烯薄膜的方法。

[0069] 在所述方法的范围内如此进行，将相应于所述薄膜的熔体通过扁平喷嘴共挤出，为了固化将如此获得的薄膜在一个或多个辊上引出，随后将所述薄膜双轴拉伸（取向），将该经双轴拉伸的薄膜热定形并任选地在为进行金属化而设计的表层上进行电晕或火焰处理。

[0070] 所述双轴拉伸（取向）一般相继进行，其中优选的相继的双轴拉伸首先纵向（在机械方向上）拉伸并然后横向（垂直于机械方向）拉伸。原则上也可以在纵向和横向上同时拉伸。

[0071] 首先如在挤出方法中那样,通常将聚合物或者聚合物混合物在挤出机中压缩并使其液化,其中任选添加的添加剂可已经存在于聚合物或在聚合物混合物中。然后,通过扁平喷嘴(宽缝喷嘴)挤压该熔体,且将该经挤出的薄膜在一个或多个引出辊上引出,在该过程中所述薄膜冷却并固化。

[0072] 然后,将如此获得的薄膜在相对于挤出方向为纵向和横向地拉伸,这导致分子链的取向。所述纵向拉伸有利地借助两个相应于所力求的拉伸比而以不同的快速运转的辊进行且所述横向拉伸借助于相应的夹框(Kluppenrahmen)进行。纵向拉伸比在 3.0 至 8.0,优选 4.0 至 6.5 的范围内。横向拉伸比在 6.0 至 10.0,优选 7 至 9.5 的范围内。

[0073] 紧接着薄膜的双轴拉伸之后进行所述薄膜的热定形(热处理),其中将所述薄膜在 100 至 160℃ 的温度下保持约 0.1 至 10 秒。随后将所述薄膜以通常的方式用卷绕装置卷绕。

[0074] 已经证明特别有利的是,所述一个或多个引出辊(通过所述引出辊所述经挤压出的薄膜冷却并固化)通过加热和冷却循环保持在 30 至 120℃,优选 60-100℃ 的温度下。提高的引出辊温度有利于在预制薄膜中形成 β -球晶。该 β -球晶产生对于电容器薄膜所期望的取决于方法的表面粗糙度,如在 EP-A-0 497 160 中所述的那样。

[0075] 在将如此冷却的预制薄膜引入到纵向拉伸装置之前,通常将所述预制薄膜在 110-160℃,优选 120-150℃ 的温度下预热。该预热过程可借助经加热的辊进行,但原则上也用其它常用的方法例如 IR-辐射器、加热的空气等进行。

[0076] 进行纵向拉伸和横向拉伸所处的温度取决于所期望的性能,尤其是要产生的所述薄膜的表面粗糙度。一般所述纵向拉伸在 120 至 160℃,优选 130-160℃,且所述横向拉伸在 140 至 180℃,优选 150 至 170℃ 下进行。

[0077] 优选在双轴伸长之后将所述薄膜的一个或两个表面按照已知的方法之一进行电晕处理、等离子处理或火焰处理。处理强度一般在 34 至 50mN/m,优选 36 至 45mN/m 的范围内。

[0078] 在电晕处理的情况下有利地如此进行,将所述薄膜引导通过两个用作电极的导体元件之间,其中在所述电极之间施加如此高的电压,大多是交流电压(约 5 至 20kV 和 5 至 30kV),以致于可发生高压放电或电晕放电。通过高压放电或电晕放电,在所述薄膜表面上方的空气被电离并与薄膜表面的分子反应,从而在基本中非极性的聚合物基体上产生极性嵌入体(Einlagerung)。

[0079] 为了用极化的火焰进行火焰处理(参见 US-A-4, 622, 237),在燃烧器(阴极)和冷却辊之间施加直流电压。所施加的电压水平为 400-3000V,优选在 500 至 2000V 的范围内。通过所施加的电压,电离的原子获得提高的加速并以更高的动能与聚合物表面相撞。在聚合物分子内的化学键更容易断裂,且自由基形成更快速发生。在此,聚合物的热负荷比在没有施加电压的标准火焰处理的情况下低得多,这也适于表面的预处理。

[0080] 为了表征原料和薄膜,使用如下测量方法:

[0081] 熔体流动指数

[0082] 根据 ISO 1133 在 2.16kg 的负荷和 230℃ 下测量熔体流动指数。

[0083] 熔点

[0084] DSC-测量,熔融曲线的最高值,加热速率 10K/min。

[0085] 收缩率：

[0086] 纵向和横向收缩率值基于在收缩过程前相应的薄膜的长度伸长（纵向 L_0 和横向 Q_0 ）计。纵向是机械方向，相应地与机械运行成横向的方向定义为横向。使 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 的试样在空气循环炉中在各自的温度（100 至 140°C ）下经 15min 的持续时间收缩。随后在纵向和横向上重新测定所述试件余留的长度伸长（ L_1 和 Q_1 ）。然后作为收缩率（%）给出所测定的长度伸长的差值与原始长度 L_0 和 Q_0 的比例乘 100。

[0087] 纵向收缩率 $L_s[\%] = (L_0 - L_1) / L_0 \times 100[\%]$

[0088] 横向收缩率 $Q_s[\%] = (Q_0 - Q_1) / Q_0 \times 100[\%]$

[0089] 该用于纵向收缩和横向收缩率的测定方法相应于 DIN 40634。

[0090] 介电损耗因子

[0091] 介电损耗因子（ $\tan \alpha$ ）的测量根据 VDE 0303, 第 4 部分进行。将所述薄膜试样的两侧在测量前在真空蒸发装置中用铝蒸镀。测量面积 F （= 经蒸镀的面积）的大小取决于薄膜厚度 d ：

[0092] 对于 $\leq 10 \mu\text{m}$ 的薄膜厚度 d , 面积为 1 cm^2

[0093] 对于 $> 10 \mu\text{m}$ 的薄膜厚度 d , 面积为 5 cm^2

[0094] 对每个待测试的样本进行双重测定并求出平均值。将所述试样置于干燥箱中。下面的电极板由黄铜制成。上面的电极是圆筒状的且同样由黄铜制成。测试电压为 1V。所述测量在 0.1KHz、1KHz 和 10KHz 三种频率下进行。

[0095] 残余灰分含量：

[0096] 为了测量残余灰分含量，定量地测定不可燃的填料的比例。残余灰分含量（灼热损耗）由试样的起始重量和灼热残渣计算得出。测量结果以 ppm 计给出。从待测试的材料（颗粒，再生品等）中取出约 1kg 代表性抽样。所述材料必须是干净的且完全干燥的；可能需要在约 80°C 下在循环空气加热箱中预干燥。将三个空的瓷坩锅在 650°C 的温度下在坩锅中灼热至少 1h 并将其在冷却后在干燥器中在室温下以 0.1mg 的精度称重。重复所述灼热过程，直至在两次相继的称重之间达到重量恒定。然后，在每个坩锅中称入 50g（ $\pm 0.1\text{g}$ ）材料并加入到 650°C 热的隔焰炉中。现在将在所述炉中的温度上升到 1000°C 并在该温度下灼热至少 1h。在干燥器中的坩锅冷却后将其以 0.1mg 的精度称重。所述灰分含量以测量单位 ppm（百万分之一份）= mg/m^3 给出。所有三个坩锅根据以下的公式评价，并将两个相差最小的值总结为平均值：

[0097] $\text{ppm} = \text{取出重量 (g)} / \text{加入重量 (g)} \times 1000000$

[0098] 氯含量

[0099] 借助 X-射线荧光分析 (RFA) 根据 DIN 51 001, 第 1 部分定量测量在聚烯烃中的氯含量。由颗粒 / 粉末压制片状物，将其用 RFA 相对于校准曲线测量。借助 10 个校准试样设立校准曲线，其中根据独立的方法（湿技术）测定所述氯含量。（出于精度的原因不以数字给出低于 5ppm 的氯含量值，表示为 $< 5\text{ppm}$ ）。

[0100] 极限粘度

[0101] 极限粘度的测定根据 ISO 1628-3 在十氢萘中在 135°C 下进行。

[0102] 分子量测定

[0103] 平均摩尔质量和平均摩尔质量 - 分散度依据 DIN 55 672, 第 1 部分，借助凝胶渗透

色谱法测定。代替 THF, 作为洗脱剂使用邻二氯苯。因为待研究的均聚物在室温下是不可溶的, 所以整个测量过程在升高的温度 (在 135°C 下) 下进行。

[0104] 等规比例

[0105] 可近似地通过原料的不可溶于正庚烷中的级份表征所述均聚物的等规比例。通常实施用沸腾的正庚烷的索氏提取, 其中有利的是, 用压制品代替颗粒填充索氏提取器。在此, 压制品的厚度应不超过 500 微米。为了定量地检测不溶于正庚烷的均聚物比例, 有决定性的重要性的是确保 8 至 24 小时的足够的提取时间。

[0106] 通过经干燥的不溶于正庚烷的级份的重量与加入重量的比例给出以百分比形式的等规比例 PP_{iso} 的操作定义:

[0107] $PP_{iso} = 100 \times (\text{不溶于正庚烷的级分} / \text{加入重量})$

[0108] 经干燥的正庚烷提取物的分析显示, 所述提取物通常不是由纯无规立构的丙烯均聚物构成。在提取过程中还一同检测出脂族低聚物和烯烃类低聚物, 特别是等规低聚物, 以及还有可能的添加剂例如氢化的烃树脂和蜡。

[0109] 涉及三单元组的链等规率 - 指数 II (三单元组) 的测定

[0110] 试样准备与测量

[0111] 在 10mm-NMR- 小管中称入 60 至 100mg 的聚丙烯。在添加由六氯丁二烯 (C_4Cl_6) 和氘化的四氯乙烷 ($C_2D_2Cl_4$) 组成的溶剂混合物后, 将该悬浮液在约 140°C 下保存这样长时间, 直至形成均匀的溶液。溶解过程通过采用玻璃棒的搅拌而加速。 ^{13}C -NMR- 光谱的记录在升高的温度下 (通常 373K) 在标准测量条件 (半定量) 下进行。

[0112] ^{13}C -NMR- 光谱的评价

[0113] 为了描述聚丙烯的构型统计 (立构规整度), 将三个单体单元合并为三单元组。在三单元组的情况下, 从中间的甲基出发观察相邻的甲基的构型。如果所有三个甲基基团具有同样的构型, 则其为 mm- 三单元组。

[0114] 如果前面的甲基和后面的甲基的构型相同, 但与中间的 CH_3 - 基团不同, 则其为 rr- 三单元组。

[0115] 两个其它的排列, mr 和 rm, 是可能的。但它们是不可区分的, 因为沿着聚合物链的两个方向是等价的。其被总括为 mr- 三单元组。

[0116] 不同的三单元组由于其在 ^{13}C -NMR- 光谱中不同的化学位移是可区分的。

[0117] mm- 三单元组的区域为约 20.8- 约 22.2ppm

[0118] mr- 三单元组的区域为约 20.0- 约 20.8ppm

[0119] rr- 三单元组的区域为约 19.2- 约 20.0ppm

[0120] 为了计算所谓的涉及三单元组的链等规率 - 指数 II, 比较三单元组信号的强度:

[0121] $II(\text{三单元组}) = (Imm + 0.5Imr) / (Imm + Imr + Irr) \times 100$

[0122] 其中 Imm、Imr 和 Irr 为归属的信号组的积分。

[0123] 参考文献:

[0124] Alan E. Tonelli, 1989, VCH 的 NMR-spectroscopy and polymer microstructure

[0125] 内消旋五单元组等规率 (也称作内消旋五单元组比率 (mmmm)) 的测定

[0126] 为了测定内消旋五单元组等规率, 如在下面的出版物中那样进行: T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chujo, 和 T. Asakura, Polymer 29138-43(1988), 以及 Chujo R, 等人, Polymer

35 339(1994)。用 Bruker 400MHz 光谱仪在 130℃ 下测量 C^{13} NMR 光谱。所述试样溶解于 1, 2, 4- 三氯苯 / 苯 -D6 (90/10w/w) 中。

[0127] 本发明现在借助下面的实施例加以阐述：

具体实施方式

[0128] 实施例 1

[0129] 通过挤出和随后的分步地在纵向和横向上的取向制备具有 7.0 μ m 总厚度的透明单层薄膜。该层具有如下组成：

[0130] 约 95 重量 % 的 Borealis 公司的高等规度聚丙烯 P1 (名称 : **Borclean®** HB 300BF)

[0131] 约 5 重量 % 的 P2 (HMS)

[0132] 0.45 重量 % 的酚类稳定剂 Irganox 1010

[0133] 0.0075 重量 % 的中和剂硬脂酸钙

[0134] 高等规度聚丙烯 P1 具有借助 ^{13}C -NMR- 光谱法所测量的 97.4 的内消旋五单元组等规率 (mmmm), < 5ppm 的氯含量和 20ppm 的灰分含量。所述聚丙烯的可溶于正庚烷的比例为 1.7 % (等规比例 PP_{iso} 98.3 %)。平均分子量 M_n 为 64,600g/mol 和 M_w 为 392,150g/mol (借助 GPC 测量) 相应于 6.07 的分子量分布 M_w/M_n 。熔体流动指数 MFI (230℃ 和 2.16kg) 为 1.45g/10min 且熔点为 165℃。

[0135] 具有支化指数 ≤ 0.90 的丙烯聚合物 P2 的制备

[0136] 在第一个步骤中,在单级的丙烯聚合反应中在环管反应器中制备线性丙烯聚合物。使用齐格勒-纳塔催化剂;反应温度为 70℃。如此选择丙烯和氢的浓度,使得产生 5.0g/10min 的 $MFI_{230/2.16}$ 。

[0137] 将由上文的聚合方法获得的粉末在 100℃ 下用 0.25 重量 % 的叔丁基过氧基异丙基碳酸酯和 0.5 重量 % 的丁二烯加载 15 分钟。该混合物在惰性气氛 (氮气) 下加热到 200℃ 的温度并然后将其进一步加热到 230℃ 并随后使其成粒。所获得的聚合物 P2 显示 7.2g/10min 的 $MFI_{230/2.16}$ 和 0.8 的支化指数 g' 。

[0138] 在用于制备双轴取向的薄膜的单个方法步骤中的制备条件为：

[0139] 挤出 : 温度 250℃

[0140] 引出辊的温度 : 86℃

[0141] 纵向拉伸 : 预热温度 : 136℃

[0142] 纵向拉伸温度 : 148℃

[0143] 纵向拉伸比 : 5.0

[0144] 横向拉伸 : 温度 : 163℃

[0145] 横向拉伸比 : 9.6

[0146] 定形 : 温度 : 130℃

[0147] 收敛度 : 12.5 %

[0148] 所给出的横向拉伸比为有效值。该有效值由最终薄膜宽度,减去两倍边带宽度,除以纵向拉伸的薄膜的宽度计算,所述纵向拉伸的薄膜的宽度同样减去两倍的边带宽度。

[0149] 实施例 2：

[0150] 如在实施例 1 中所述的那样制备薄膜。仅改变所述层的组成。P2 的比例基于所述层计提高到 10 重量%，P1 的比例相应地为 90 重量%。不改变在制备所述薄膜时的条件。

[0151] 对比例 1

[0152] 如在实施例 1 中所述的那样制备薄膜。仅改变所述层的组成。所述层现在仅由具有稳定剂和中和剂的高等规度聚丙烯 P1 构成。不改变在制备所述薄膜时的条件。

[0153] 对比例 2

[0154] 如在实施例 1 中所述的那样制备薄膜。代替具有 6.07 的 Mw/Mn 的高等规度聚丙烯 P1, 使用具有约 93% 的内消旋五单元组 - 等规率和约 6 的 Mw/Mn 的聚丙烯。不改变组分 P1 和 P2 的用量比例。同样不改变在制备所述薄膜时的条件。

[0155] 表 1

[0156]

BDV (V/μm)	实施例 1		实施例 2		对比例	
电压 温度	交流 电压	直流 电压	交流 电压	直流 电压	交流 电压	直流 电压
23℃	550	855	537	825	459	835
100℃	514	813	415	746	374	664
125℃	356	734			310	615

[0157] 不可辨认的文本