



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102245363 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 06

(21) 申请号 200980149222. 7

H01G 4/18(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 12. 08

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

102008061504. 8 2008. 12. 10 DE

US 3223764 A, 1965. 12. 14, 说明书第 3 栏第 59 行 - 第 11 栏第 11 行.

US 3223764 A, 1965. 12. 14, 说明书第 3 栏第 59 行 - 第 11 栏第 11 行.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 09

审查员 蔡文克

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/008746 2009. 12. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/066398 DE 2010. 06. 17

(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

(72) 发明人 D·布施 H·艾登 C·皮特斯  
J·沙安

(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 宓霞

(51) Int. Cl.

B29B 17/00(2006. 01)

B29C 47/04(2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

制造聚丙烯薄膜的方法

(57) 摘要

本发明涉及制造由丙烯聚合物 B 和已经一次再循环的丙烯聚合物构成的包括至少一个层的双轴取向聚丙烯薄膜的方法。该薄膜用在电容器中。

1. 制造包含至少一个层的双轴取向聚丙烯薄膜的方法, 该聚丙烯完全由原始材料和仅经过一次再循环步骤的材料组成, 其中原始材料是指没有已经用于薄膜制造工艺且未经过薄膜制造中的熔融过程及随后的熔体固化的聚合物或聚合物混合物, 一次再循环材料是仅已在薄膜制造过程中熔融和固化唯一一次, 或已两次, 即在薄膜制造过程和随后的处理过程中熔融和固化的再循环材料, 其中

将原始丙烯聚合物 B 和由原始丙烯聚合物 A 构成的一次再循环材料在第一主挤出机中混合, 压挤, 加热和熔融, 形成熔体 1;

在第二挤出机中压挤、加热和熔融没有再循环材料部分的原始丙烯聚合物 A, 形成熔体 2;

将原始丙烯聚合物 A 的熔体 2 导向基本由原始丙烯聚合物 B 和一次再循环的丙烯聚合物 A 构成的熔体 1 的两侧, 以使两种熔体 1 和 2 一起并同时经平型模头挤出, 且没有再循环材料部分的原始丙烯聚合物 A 在该制造工艺过程中形成该薄膜的边缘区域;

由此挤出的薄膜在一个或多个辊上牵引以固化;

将由此获得的预制薄膜与挤出方向呈纵向和横向拉伸, 这导致分子链双轴取向;

在双轴拉伸后, 将该薄膜进行热定形;

在热定形后切除由没有再循环材料部分的原始丙烯聚合物 A 构成的两个边缘区域;

将从这两个边缘区域切除的薄膜脚料切碎, 并与原始丙烯聚合物 B 混合, 使其作为由原始丙烯聚合物 A 构成的一次再循环材料再用于该薄膜中。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于原始丙烯聚合物 B 和原始丙烯聚合物 A 是相同聚合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于原始丙烯聚合物 A 第一次作为边缘条挤出, 并且第二次与原始丙烯聚合物 B 一起作为薄膜形式挤出。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于将原始丙烯聚合物 A 在边缘条材料的再粒化过程中熔融、挤出和冷却。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于再循环的丙烯聚合物 A 在原始丙烯聚合物 B 和再循环的丙烯聚合物 A 的混合物中的比例为 0.5 至 40 重量%。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于将稳定剂和 / 或中和剂添加到原始丙烯聚合物 B 和原始丙烯聚合物 A 中。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于原始丙烯聚合物 A 的残留灰分含量为  $\leq 70\text{ppm}$ , 氯含量  $\leq 50\text{ppm}$ 。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于原始丙烯聚合物 A 是没有再循环材料部分的不同种丙烯聚合物的混合物。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于原始丙烯聚合物 B 是不同种丙烯聚合物的混合物。

10. 权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于原始丙烯聚合物 A 和 B 是不同的聚合物且原始丙烯聚合物 B 和 A 的熔点彼此相差不大于  $15^{\circ}\text{C}$ 。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于该聚丙烯薄膜包含附加层。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于该薄膜是多层的且再循环的丙烯聚合物 A 和原始丙烯聚合物 B 构成的层形成该多层薄膜的基层。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于该薄膜在其一侧或两侧上具有一个或多个含有 98-100 重量%原始丙烯聚合物 B 的覆盖层。

14. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于该薄膜的分离的边缘区域包含 99-100 重量%原始丙烯聚合物 A。

15. 包含至少一个层的双轴取向聚丙烯薄膜, 其特征在于该薄膜含有原始丙烯聚合物并含有 0.5 至 40 重量%的至少一种经一次再循环的聚丙烯聚合物, 且不含已经过多于一次的再循环步骤的聚合物。

16. 根据权利要求 15 所述的薄膜, 其特征在于该薄膜包含至少一个包含 98-100 重量%原始丙烯聚合物的覆盖层。

17. 根据权利要求 16 所述的薄膜, 其特征在于该薄膜在两侧上都具有覆盖层, 所述覆盖层各自包含 98-100 重量%原始丙烯聚合物。

18. 根据权利要求 15 至 17 中任一项所述的薄膜, 其特征在于该薄膜在一个表面上被金属化。

19. 电容器, 包含在一侧或两侧上具有覆盖层的根据权利要求 15 至 18 中任一项所述的薄膜作为电绝缘膜, 该覆盖层具有 90-100 重量%的原始丙烯聚合物。

## 制造聚丙烯薄膜的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及制造包括至少一个层的双轴取向聚丙烯薄膜的方法及其用途。

### 背景技术

[0002] 双轴取向聚丙烯薄膜 (boPP 薄膜) 由于它们良好的使用性能而用于很多不同的包装应用。这些良好的使用性能是例如高机械强度、良好的尺寸稳定性和明亮的外观。除作为包装薄膜的用途外,在工业应用中也使用相当大量的 boPP 薄膜。这些包括金属化和转移金属化、层压和用作电容器制造中的电绝缘薄膜。

[0003] 制造双轴取向聚丙烯薄膜的各种方法是现有技术中已知的。在所谓的“拉幅法”中,通过挤出、在狭缝模头中成形以及纵向和横向拉伸来制造 boPP 薄膜。

[0004] 具体而言,该方法中以下述方式进行:在挤出机中压挤、加热和熔融丙烯聚合物,随后经平型模头挤出与该薄膜的各个层对应的熔体,将如此获得的薄膜在一个或多个辊上牵引以固化,将该薄膜取向并随后热定形。最后,将如此制成的机器卷材批量制成消费者即可使用的切割卷材。

[0005] 在这种制造双轴取向薄膜的方法中,由工艺决定产生大量薄膜脚料,例如通过所谓的边缘条。边缘条是在横向拉伸过程中被横向拉伸框的夹具夹紧但未被一起拉伸的薄膜边缘。该未拉伸的边缘在取向后明显比薄膜厚,因此必须切除。根据薄膜类型和根据机器宽度,通过边缘条损失的材料可能多达 25 重量%。出于经济原因,边缘条必须与在批量生产中、在撕裂中或在进料至该机器和从该机器出料时产生的其余薄膜脚料一起加工成再粒化物并再次加入原始的原材料中。

[0006] 在具有特别高的薄膜品质要求的一些应用领域中,薄膜脚料不可能以该方式与原始原材料一起再使用。例如在用于制造电容器的电绝缘薄膜的制造中,就是如此。对这些应用而言,需要特别的薄膜性能,如低介电损耗因子、高的电回路电阻、高直流电压强度和交流电压强度和尽可能低的缺陷数目。尤其通过使用具有低灰分和氯含量的特别纯的聚丙烯而获得这些性能。此外,该聚合物不允许具有任何离子化成分。当然,符合这些纯度要求的原材料明显比常规包装原材料贵。

[0007] 已经证实,当将薄膜脚料添加到高纯的原材料中时,不再符合这种电绝缘薄膜的高品质要求。薄膜脚料在生产工艺中的连续使用不可避免地造成已多次再循环的材料在该薄膜中的一定含量,因为已含有再循环材料的薄膜材料本身总是一再地重新送回再循环回路。采用每个新的循环,也将多次再循环材料总是一再重新降解和污染,使得多次再循环材料的品质不断变差。再循环材料的各个级分经过循环越频繁,其在最终薄膜中的比例变得越低,但这一级分的品质平行地不断变得越差。

[0008] 这在实践中的后果在于,制造电绝缘薄膜时产生的薄膜脚料事实上变成废料,其只还可以用于品质较差的应用,例如制造包装薄膜中或注塑中。因此,电薄膜制造中由于薄膜脚料而使得经济损失特别突出。

[0009] 即使在由相对便宜的原材料制成的包装薄膜领域中,已多次再循环的材料也可能

损害薄膜品质,特别是如果再循环材料的比例变得太高。因此,在这种情况下,必须控制,和如果必要,降低,薄膜中多次再循环材料的数量。因此,在这一领域中,也需要在经济性和品质方面改进薄膜制造方法。

[0010] EP 0 740 993 描述了制造双轴取向聚丙烯薄膜的方法,其中边缘区域单独由品质较差的原材料进行。该薄膜的高纯丙烯聚合物在单独的挤出机中熔融并与这种第二品质较差的丙烯聚合物一起从第二挤出机中挤出。在此,第二丙烯聚合物的熔体这样沿第一丙烯聚合物熔体的两侧导引,以使这两种熔体一起并同时经平型模头挤出且品质较差的丙烯聚合物在该制造工艺过程中形成该薄膜的边缘区域。在该薄膜已纵向和横向拉伸后,分离出并重新使用该边缘区域。

[0011] 在实践中表明,该方法具有多个缺点。所述两种不同的聚合物在薄膜边缘与薄膜之间的边界区域中流入彼此中,以致难以干净地分离出品质较差的聚合物。要么真正的薄膜在边缘区域中含有由于品质较差的聚合物导致的污染,以致整个薄膜宽度上的品质不一致,要么必须切除过度宽的边缘,这降低该方法的收率。还已经表明,在数个工序过程后,边缘区域的聚合物降解,使得必须将其替换成新材料。这也损害该方法在经济上的优点。

[0012] 因此,还需要提出避免上述缺点的由高品质,例如特别纯的聚丙烯制造薄膜的方法。该方法应特别降低由于不可再使用的薄膜脚料导致的经济损失。

## 发明内容

[0013] 通过一种制造包括至少一个层的双轴取向聚丙烯薄膜的方法解决了这一目的,其中在第一挤出机中加热和熔融丙烯聚合物 B 并经平型模头挤出丙烯聚合物 B 的熔体,将离开该平型模头的熔体在一个或多个辊上牵引并固化以形成预制薄膜,并将该预制薄膜沿纵向和横向拉伸,其特征在于

[0014] A. 在第二挤出机中加热和熔融没有再循环材料部分的丙烯聚合物或丙烯聚合物混合物 A,和

[0015] B. 丙烯聚合物或丙烯聚合物混合物 A 的熔体导向丙烯聚合物熔体 B 的两侧,以使所有这些熔体一起并同时经平型模头挤出,且将没有再循环材料部分的丙烯聚合物或丙烯聚合物混合物 A 在该制造工艺过程中形成该薄膜的边缘区域,和

[0016] C. 在该薄膜纵向和横向拉伸后,切除由丙烯聚合物或丙烯聚合物混合物 A 构成的边缘区域,和

[0017] D. 将该从边缘区域切除的材料与聚丙烯聚合物 B 混合并且一起在第一挤出机中熔融和挤出成预制薄膜。

[0018] 具体地,本发明提供制造包含至少一个层的双轴取向聚丙烯薄膜的方法,该聚丙烯完全由原始材料和仅经过一次再循环步骤的材料组成,其中原始材料是指没有已经用于薄膜制造工艺且未经过薄膜制造中的熔融过程及随后的熔体固化的聚合物或聚合物混合物,一次再循环材料是仅已在薄膜制造过程中熔融和固化唯一一次,或已两次,即在薄膜制造过程和随后的处理过程中熔融和固化的再循环材料,其中

[0019] 将原始丙烯聚合物 B 和由原始丙烯聚合物 A 构成的一次再循环材料在第一主挤出机中混合,压挤,加热和熔融,形成熔体 1;

[0020] 在第二挤出机中压挤、加热和熔融没有再循环材料部分的原始丙烯聚合物 A,形成

熔体 2；

[0021] 将原始丙烯聚合物 A 的熔体 2 导向基本由原始丙烯聚合物 B 和一次再循环的丙烯聚合物 A 构成的熔体 1 的两侧，以使两种熔体 1 和 2 一起并同时经平型模头挤出，且没有再循环材料部分的原始丙烯聚合物 A 在该制造工艺过程中形成该薄膜的边缘区域；

[0022] 由此挤出的薄膜在一个或多个辊上牵引以固化；

[0023] 将由此获得的预制薄膜与挤出方向呈纵向和横向拉伸，这导致分子链双轴取向；

[0024] 在双轴拉伸后，将该薄膜进行热定形；

[0025] 在热定形后切除由没有再循环材料部分的原始丙烯聚合物 A 构成的两个边缘区域；

[0026] 将从这两个边缘区域切除的薄膜脚料切碎，并与原始丙烯聚合物 B 混合，使其作为由原始丙烯聚合物 A 构成的一次再循环材料再用于该薄膜中。

[0027] 通过本发明的方法确保，得自边缘区域的薄膜脚料可完全再使用，但该薄膜不含已经过该处理过程多于一次的材料。由此，最终产物仅含有原始材料和仅经过一次再循环步骤的材料。

[0028] 对本发明而言，原始材料或原始聚合物是指没有已经用于薄膜制造工艺且未经过薄膜制造中的熔融过程及随后的熔体固化的聚合物或聚合物混合物。对于聚合物混合物，这同样适用于该混合物的所有组分。在此意义上，聚丙烯聚合物 B 和聚丙烯聚合物 A 都是原始聚合物。聚合物 A 和聚合物 B 也都可以是不同种原始丙烯聚合物的混合物。

[0029] 对本发明而言，再循环材料是已根据规定用于薄膜制造工艺并已在薄膜制造过程中和可能额外在随后的处理过程中熔融和再固化的聚合物或聚合物混合物。

[0030] 对本发明而言，多次再循环材料是已在薄膜制造和处理过程中熔融和固化总共多于两次的再循环材料。

[0031] 对本发明而言，一次再循环材料是仅已在薄膜制造过程中熔融和固化唯一一次，或已两次，即在薄膜制造过程和随后的处理过程中熔融和固化的再循环材料。当将一次再循环材料用于制造薄膜时，当然要将该再循环材料部分进行再次熔融和固化。

[0032] 由此方式，根据本发明方法制成的薄膜主要由仅经唯一一次，即在实际薄膜制造过程中熔融和再次固化的原始聚合物 B 构成。此外还含有一定比例的已经两次或三次熔融和固化的由聚合物或聚合物混合物 A 构成的一次再循环材料，即第一次在作为该薄膜的边缘条形式经过薄膜制造过程中，第二次是通过与聚合物 B 混合以制造薄膜产品中，以及可能地第三次在边缘条脚料处理过程中，例如以制成颗粒。因此，聚合物 A 和 B 的不同之处在于，聚合物 B 在薄膜中熔融和固化一次，聚合物 A 在薄膜中熔融两次或三次。通常，在每种情况下相对于该薄膜的总重量，该薄膜含有 0.5 至 60 重量%由聚合物 A 构成的一次再循环材料，优选 1 至 50 重量%，特别地 5 至 40 重量%，相应地 40 至 99.95 重量%和优选 50 至 99 重量%的聚合物 B。原则上可能的是，聚合物 B 和边缘条聚合物 A 各自都可以是不同种聚合物构成的混合物。根据本发明，这种聚合物混合物 B 的所有部分都是原始材料，用于制造薄膜的聚合物混合物 A 的所有部分都已再循环最多一次。

[0033] 原则上，在本发明的方法中，与 EP 0 740 993 中描述的方法类似，可以使用不同聚合物作为薄膜用的丙烯聚合物 B 和作为边缘区域用的丙烯聚合物 A。但是，不同于 EP 0 740 993 中描述的方法，选择边缘区域的聚合物 A 以使其原则上也满足薄膜制造的要求，因

为其在用作边缘材料后用于薄膜自身中。因此,一般优选的是,在本发明的方法中,在边缘区域和在薄膜中使用相同聚合物或至少品质相当的聚合物。根据本发明,从边缘区域上切除的脚料不再用于边缘挤出,而是与薄膜聚合物 B 混合并与其一起用于制造薄膜,以确保该薄膜自身仅含原始的原材料和一次再循环材料。

[0034] 令人惊讶地,通过添加一次再循环材料没有损害薄膜的品质,特别是薄膜的电性能。根据现有技术,在电绝缘薄膜中不使用再循环材料,因为多次再循环材料损害电性能。在包装薄膜中,过高量的多次再循环材料可能使得机械性能或透明度变差。据推测,这些损害由过高比例的多次再循环的材料造成,尽管随着经过的再循环步骤数目的增加,它们的比例逐渐变小。令人惊讶地,当加入一次再循环材料时,仅发生薄膜性能的低的变差或没有变差。由一次再循环材料造成的薄膜性能的轻微损害的变化范围使得其可通过减少一次再循环的材料的比例来补偿。

[0035] 下文描述适用于边缘区域的聚合物 A 和薄膜的聚合物 B 两者的材料。聚合物 A 和 B 可以,但其不必须,具有相同性能。它们优选是相同聚合物。采用名称“聚合物 A”和“聚合物 B”由此并非指示这些聚合物的不同组成或不同结构,而是指示其不同的用途,一方面用于边缘区域(聚合物 A),另一方面用于薄膜(聚合物 B)。

[0036] 通常,聚合物 A/B 具有小于或等于 70ppm,优选 $\leq 50$ ppm,特别是 $\leq 40$ ppm 的残留灰分含量和 $\leq 50$ ppm,优选 $\leq 20$ ppm 的氯含量。

[0037] 通常,聚合物 A/B 含有基于该聚合物重量计的 90 至 100 重量%,优选 95 至 100 重量%,特别是 98 至 100 重量%的丙烯单元。通常,聚合物 A/B 具有 150℃或更高,优选 155 至 170℃的熔点,和在 230℃和 21.6N 力下(DIN 53 735)测得的 0.5g/10min 至 10g/10min,优选 0.8g/10min 至 5g/10min 的熔体流动指数。

[0038] 特别合适的聚合物 A/B 具有 150,000 至 400,000,优选 180,000 至 350,000 的平均分子量  $M_w$ 。分子量分布可以在宽限度内变动, $M_w/M_n$  通常为 2 至 15,优选 2 至 6,特别是 3 至 6。

[0039] 在上述聚合物 A/B 中,具有 1 至 15 重量%,优选 1 至 10 重量%的正庚烷可溶性分数和 $\geq 85\%$ ,优选 $\geq 90\%$ 的正庚烷不可溶性分数的链全同立构指数的全同立构丙烯均聚物特别优选。此外,具有 10 重量%或更小的乙烯含量的乙烯和丙烯的共聚物、具有 10 重量%或更小的烯烃含量的丙烯与 C4-C6 烯烃的共聚物、具有 10 重量%或更小的乙烯含量和 15 重量%或更小的丁烯含量的丙烯、乙烯和丁烯的三元共聚物也是合适的。所述重量百分比基于各丙烯聚合物计。

[0040] 为了改进本发明的聚丙烯薄膜的某些性能,通常在聚合物 A/B 中加入稳定剂和/或中和剂和任选的成核剂。考虑到该薄膜的所需电性能,在优选实施方案中,不应加入抗静电剂和润滑剂,因为这些添加剂使得薄膜的电性能变差。下文描述中所有以重量百分比(重量%)表示的数量数据在每种情况下都基于可能添加有该添加剂的所述一个或多个层计。

[0041] 作为稳定剂,可以使用用于乙烯聚合物、丙烯聚合物和其它  $\alpha$ -烯烃聚合物的常规具有稳定化作用的化合物。添加量为 0.05 至 2 重量%。酚类稳定剂、碱金属/碱土金属硬脂酸盐和/或碱金属/碱土金属碳酸盐特别合适。酚类稳定剂的量优选为 0.1 至 0.6 重量%,特别是 0.15 至 0.3 重量%,并优选具有大于 500 克/摩尔的摩尔质量。季戊四醇

四-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯或1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯特别有利。

[0042] 中和剂优选为具有不超过0.7微米的平均粒子尺寸、小于10微米的绝对粒子尺寸和至少40平方米/克的比表面积硬脂酸钙和/或碳酸钙。通常,该中和剂以0.02至0.5重量%的量添加。

[0043] 成核剂可以是有机物质,优选二亚苄基山梨糖醇或二亚苄基山梨糖醇的化学改性衍生物或双-(4-叔丁基苯基)磷酸钠。可用的其它成核剂是例如苯甲酸的金属盐,优选苯甲酸钠,和喹吡啶酮和喹吡啶酮衍生物。无机成核剂,如滑石、二氧化硅或膨润土也合适。在这种情况下,尤其重要的是,该成核剂极细分布,即平均粒子尺寸不大于1微米,优选不大于0.7微米。

[0044] 对于聚合物A和B不相同的情况,这两种聚合物的熔点应大致相同,即它们应有利地相差不大于15℃,优选不大于10℃,或它们应大致相同。此外,如果这两种原材料的熔体流动指数(MFI)不同,则它们通常必须相互匹配,由此使边缘条和薄膜相互牢固接合。丙烯聚合物A的MFI应优选具有最大为丙烯聚合物B的MFI的3倍的值。如果必要,这两种聚合物的熔体指数可能相等,或丙烯聚合物A的MFI可能略小于(10%)丙烯聚合物B。

[0045] 可能的是,在保持恒定的模头设置下,借助聚合物A的MFI,可以有目的地改变或调节薄膜边缘的厚度,而薄膜自身的厚度不改变。聚合物A的MFI与聚合物B的MFI相比越大,边缘区域变得越厚,反之亦然。由此方式,可以独立于要制造的薄膜优化边缘条的厚度。在制造极薄薄膜的情况下,这特别有利。根据常规方法,模头必须在边缘区域中相比较而言非常宽地开口,以保证边缘条的足够厚度。在这种情况下存在的危险是,模唇不可逆地弯曲。根据本发明的方法,在制造极薄薄膜的情况下不再需要这样极端的模头设置。

[0046] 根据本发明的方法,可以制造单层或多层薄膜。多层聚丙烯薄膜包括上文描述的薄膜或这些单层实施方案的层作为基层,和至少一个,任选地两侧的覆盖层,其一般含有在每种情况下基于该覆盖层重量计的75至100重量%,优选90至99.5重量%的由具有2至10个碳原子的烯烃构成的聚合物,和任选地额外地含有各自以有效量使用的常规添加剂,只要它们不会不利地影响电性能或其它所需性能。

[0047] 适用于所述一个或多个覆盖层的烯烃聚合物由例如由乙烯、丙烯或丁烯单元构成的均聚物、共聚物或三元共聚物构成,其中三元共聚物含有三种不同单体。由各自单体构成的共聚物或三元共聚物的组成可以在宽限度内变动。通常,该共聚物和/或三元共聚物含有多于50重量%丙烯单元,即它们是含乙烯和/或丁烯单元作为共聚单体的丙烯共聚物和/或丙烯三元共聚物。共聚物通常包含至少60-99重量%,优选65至97重量%丙烯和不多于1-40重量%,优选3至35重量%乙烯或丁烯作为共聚单体。三元共聚物通常包含65至96重量%,优选72至93重量%丙烯和3至34重量%,优选5至26重量%乙烯和1至10重量%,优选2至8重量%丁烯。共聚物和/或三元共聚物的熔体指数通常为0.1至20g/10min(190℃,21.6N),优选0.1至15g/10min。熔点可以为70至150℃,优选100至140℃。

[0048] 任选地,上文提及的共聚物和三元共聚物可以相互混合。在这种情况下,可以在任意限度内改变共聚物与三元共聚物的比例。

[0049] 在一个优选实施方案中,代替所谓的共聚物和/或三元共聚物而在所述一个或多



个覆盖层中使用丙烯均聚物。合适的丙烯均聚物是上文详细地被描述为该薄膜的原始丙烯均聚物 B 的那些。

[0050] 为了用作电绝缘膜,尤其适合的是在一侧或两侧上具有覆盖层的实施方案,该覆盖层自身仅由原始丙烯聚合物构成,即具有 90-100 重量%,优选 98-100 重量%的这种原始丙烯聚合物。在上文中已作为聚合物 A/B 详细描述了合适的原始丙烯聚合物。

[0051] 据发现,当用在电容器中时,这些实施方案具有另外的优点。这归因于除了聚合物 B 以外还含有一次再循环材料的基层被至少一个没有再循环材料的覆盖层覆盖,并因此减轻在基层中再循环材料部分的可能的不利作用。因此,特别优选在两侧上都由不含再循环材料的覆盖层覆盖所述含有再循环材料的基层。

[0052] 根据本发明方法制成的薄膜的多层实施方案包括基层和至少上文中描述的覆盖层。该基层也可以在两侧上都具有覆盖层并可能具有附加的中间层。对本发明而言,基层是占总薄膜厚度的多于 50 至 100%,优选 70 至 95%的那个层。覆盖层是形成该薄膜最外层的层。

[0053] 可根据本发明方法制成的薄膜的总厚度可以在宽限度内变化,并根据预期使用目的而定。该薄膜的优选实施方案具有 2 至 100 微米的总厚度,其中 2 至 50 微米,特别是 2 至 20 微米是优选的。所任选存在的中间层的厚度为 0.5 至 15 微米。所述一个或多个覆盖层的厚度优选为 0.1 至 10 微米,特别是 0.2 至 5 微米,其中在两侧上施加的覆盖层可在厚度和组成方面是相同或不同的。相应地由该薄膜的总厚度与所施加的覆盖层和中间层的厚度之差得出基层的厚度,并因此可以以与总厚度类似地改变。

[0054] 在本发明方法的范围中,将丙烯聚合物 B 和由聚合物 A 构成的一次再循环材料在第一主挤出机 (EXTR. 1) 中混合,压挤,加热和熔融(熔体 1)。在第二挤出机 (EXTR. 2) 中同样压挤、加热和熔融丙烯聚合物 A(仅原始材料)(熔体 2)。在丙烯聚合物 A 中不加入在薄膜制造中已预先用过的材料(对本发明而言,被称作“原始”)。将原始丙烯聚合物 A 的熔体 2 导向由聚合物 B 和一次再循环材料 A 构成的熔体 1 的两侧,以使两种熔体 1 和 2 一起并同时经平型模头挤出,且丙烯聚合物 A 在该制造工艺过程中形成该薄膜的边缘区域。可以例如如图 3 中所示使用已旋转 90° 的共挤出适配器将聚合物熔体 2 导向熔体 1 的边缘。不言而喻的是,在该制造工艺开始时,如果仍不存在再循环材料可供使用,则熔体 1 仅由聚合物 B(没有再循环材料)构成,直至由聚合物 A 产生足够的一次再循环材料以送回。

[0055] 图 3 和 3A 代表在本发明的布置中使用共挤出适配器 6。聚合物的压挤、加热和熔融以及熔体流 1 和 2 的导入类似进行。熔体流 1 和 2 如所示 16 相互并排布置。在狭缝模头 8 中将并排布置的熔体成形以制造薄膜 10,其边缘区域 12 由聚合物 A(来自挤出机 2 的熔体流)构成。实际薄膜 14 由聚合物 B(来自挤出机 1 的熔体流)构成。

[0056] 侧向注射入熔体 A 的单模头(所谓小耳模头(**Öhrchendüse**))也适用于本发明的方法。这种小耳模头的基本构造显示在图 4A 和 B 中。狭缝模头 8 在主通道 18 的左边和右边各有一个穿孔 20。熔体 B 经模头中部的主通道 18 导出。熔体 A 经由穿孔 20 流入模头的两个边缘区域。由此方式,熔体 1 和 2 并排成形以形成边缘区域由聚合物 A 构成的薄膜。

[0057] 由此挤出的薄膜在一个或多个辊上牵引以固化。还已证实特别有利的是,用于固化该挤压出的薄膜的牵引辊保持在至少 70°C,优选 80 至 120°C 的温度下。

[0058] 将由此获得的预制薄膜与挤出方向呈纵向和横向拉伸,这导致分子链双轴取向。这种双轴取向相继进行,其中优选首先纵向(沿机器方向)和随后横向(垂直于机器方向)进行拉伸。沿纵向上,优选拉伸 4:1 至 9:1,特别是 5:1 至 8.5:1 倍,并且沿横向优选拉伸 6:1 至 11:1 倍。较适宜的是借助以相应于力求拉伸比的不同速度运行的两个辊进行纵向拉伸,并借助相应的夹具框横向拉伸。夹具夹紧该薄膜的边缘区域,使得基本上仅将由聚合物 B 和由聚合物 A 构成的一次再循环材料形成的混合物拉伸成薄膜 14,且由聚合物 A 构成的边缘 12 保持未拉伸和是厚的。图 1 显示相应的示意图。

[0059] 进行纵向和横向拉伸所处的温度可以在宽范围内变动并由层的各自组成和该薄膜的所需性能决定。通常,在 80 至 160℃,优选 100 至 160℃下进行纵向拉伸,并在 120 至 170℃,优选 130 至 160℃下进行横向拉伸。

[0060] 在双轴拉伸后,将该薄膜进行其热定形(热处理),其中该薄膜在 100 至 160℃,优选 110 至 130℃的温度下保持约 0.1 至 10 秒。

[0061] 优选,如上所述,在双轴拉伸后,对该薄膜的一个或两个表面按照已知方法之一进行电晕处理或火焰处理或等离子体处理。该处理强度在通常范围内,其中是 35 至 50mN/m,优选 36 至 45mN/m。

[0062] 对备选电晕处理而言,将薄膜导引穿过充当电极的两个导引元件之间,其中电极之间施加高电压,通常是交流电压(大约 10,000V 和 10,000Hz)以致可发生电晕放电。通过电晕放电,薄膜表面上方的空气被电离并与薄膜表面中的分子反应,以致在基本非极性的聚合物基体中产生极性嵌入部分。

[0063] 在任选的表面处理后或在热定形后,用常用切割装置将该薄膜切边,并采用自身已知的卷绕装置卷绕该薄膜自身。通常,要切边的两个边缘的宽度为最多 300 毫米,优选 100 至 200 毫米,并包含至少 90 重量%,优选 95-100 重量%,尤其是 99-100 重量%丙烯聚合物 A。在分离边缘条时,应有利地选择切边边缘的宽度,以使作为边缘条分离的材料的总量尽可能包含几乎 100 重量%的原始聚合物 A,即仅由原始聚合物 A 构成。本发明方法的优点还在于,不必如此宽地分离除去边缘条以致该薄膜完全不再包含边缘条聚合物 A,因为聚合物 A 现在具有足够高的薄膜品质并且没有形成任何具有受损害的品质区域。相反,在根据 EP 0 740 993 的方法中,绝对必须如此宽地分离除去边缘条,使得所有的聚合物 A 被切除且该薄膜不再包含任何聚合物 A。这随后导致边缘条脚料,其是由聚合物 A 和少量聚合物 B 构成的混合物。在每种情况下,根据 EP 0 740 993 的方法都要求将相对较宽的边缘条切边,而在本发明的方法中,要切边的边缘条的宽度可保持狭窄。当然,如果如在优选实施方案中的情况那样使用相同原材料作为聚合物 A 和 B,这特别适用。

[0064] 在常规制造方法中,该薄膜边缘具有最多 200 微米,一般 20 至 100 微米,优选 20 至 50 微米的厚度。根据情况,大于或小于该值的边缘厚度也可能合适。

[0065] 根据本发明,将切除(切边)的边缘区域切碎,如果必要则进行一次粒化,与聚合物 B 混合,并且这样使其可作为再循环材料再用于该薄膜中。本发明的方法确保最终薄膜中的丙烯聚合物 A 经过挤出过程不超过三次,优选仅两次,首先作为边缘条材料,随后作为掺入实际薄膜原材料中的掺混物。如果切割的边缘条材料在与聚合物 B 混合之前再粒化,则可能增加第三挤出步骤。由于该薄膜的边缘条在制造过程中完全由原始聚合物连续进行,不可能产生多次(即多于两次或三次)经过挤出过程的任何材料。令人惊讶地,通过一

定比例的已经一次再循环的聚合物没有不利地影响该薄膜的电性能和任何其它性能。

[0066] 根据本发明的方法制成的薄膜因此突出地适合用作电容器中的电介质。如果必要,该薄膜可以预先按照现有技术中已知的方法进行金属化。已经发现,再循环材料部分仅不明显地或完全不损害电容器的使用性能。因此可以实现显著的成本优势而无品质损失。

[0067] 使用下列测量方法表征原材料和薄膜:

[0068] 熔体流动指数:

[0069] 根据 DIN 53 735 在 21.6N 载荷下和在 230℃ 下测量熔体流动指数。

[0070] 熔点:

[0071] DSC 测量,熔融曲线的最大值,加热速率 20℃ / 分钟。

[0072] 弹性模量 (E-模量)

[0073] 最早在制成后 10 天根据 EN ISO 521-1 对尺寸为 15\*100 平方毫米的试样测定弹性模量。

[0074] 收缩:

[0075] 纵向和横向收缩值基于收缩过程前各自的薄膜线性膨胀 (纵向 L0 和横向 Q0)。纵向为机器方向,横向相应地定义为是与机器运行方向成横向的方向。10\*10 平方厘米的试件在空气循环加热炉中在各自温度 (100 至 140℃) 下收缩 15 分钟。然后再次测定该试件在纵向和横向上的残留线性膨胀 (L1 和 Q1)。测得的线性膨胀与原始长度 L0 和 Q0 相比的差值乘以 100 随后被报道为以 % 计的收缩。

[0076]

$$\text{纵向收缩 } L_s[\%] = \frac{L_0 - L_1}{L_0} * 100[\%]$$

[0077]

$$\text{横向收缩 } Q_s[\%] = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} * 100[\%]$$

[0078] 用于测定纵向和横向收缩的这种方法符合 DIN 40634。

[0079] 介电损耗因子:

[0080] 根据 VDE 0303,第 4 部分测量介电损耗因子 ( $\tan \alpha$ )。将薄膜试样在测量之前在真空蒸发装置中在两侧用铝进行气相沉积。测量面积 F (=气相沉积面积) 的大小取决于薄膜厚度 d 而变:

[0081] 对 ≤ 10 微米的薄膜厚度 d 而言,面积为 1 平方厘米

[0082] 对 >10 微米的薄膜厚度 d 而言,面积为 5 平方厘米

[0083] 由各待测试试样进行双重测定并计算平均值。将试样置于干燥箱中。下方电极板由黄铜制成。上方电极为圆柱形并由黄铜制成。测试电压为 1V。在三个频率 0.1KHz、1KHz 和 10KHz 下进行测量。

[0084] 残留灰分含量:

[0085] 为了测量残留灰分含量,定量测定不可燃矿物填料的比例。由试样的原始重量和灼热残渣计算残留灰分含量 (灼热损失)。测量结果以 ppm 计表示。从待测试材料 (粒料、再生物等) 中取出大约 1 千克的代表性随机样品。该材料必须清洁和完全干的;可能必须在空气循环加热箱中在大约 80℃ 下预干燥。三个空的瓷坩埚在坩埚炉中在 650℃ 的温度下

灼热至少 1 小时,在干燥器中冷却至室温后以 0.1 毫克精度称重。重复灼热直至在两次相继称重之间实现恒定重量。随后,将 50 克 (+/-0.1 克) 材料称入每个坩埚,将其放在 650℃ 热的马弗炉中。现在将该炉中的温度升高至 1,000℃ 并在此温度下灼热至少 1 小时。在坩埚已在干燥器中冷却后,将它们再以 0.1 毫克精度称重。灰分含量以测量单位 ppm(百万分之几份) =  $\text{mg}/\text{m}^3$  计表示。根据下列公式评价所有三个坩埚,并总结相差最小的两个数值以得到平均值:

[0086]  $\text{ppm} = \text{最终重量 (克)} / \text{初始重量 (克)} \times 1,000,000$

[0087] 氯含量:

[0088] 根据 DIN 51 001,第 1 部分通过 X-射线荧光分析 (RFA) 定量测量聚烯烃中的氯含量。由颗粒/粉末压制片剂,所述片剂使用 RFA 对照校准曲线测量。借助 10 个校准样品绘制校准曲线,其中根据独立的方法(湿法技术)测定氯含量。

[0089] 分子量的测定:

[0090] 为了测定平均分子量  $M_w$ ,使用三检测器凝胶渗透色谱法。将所述物质溶解在洗脱剂,如 THF 中,并经由分离柱供给。该分离柱为 90 厘米长并填充有孔尺寸为 5 微米的多孔载体材料。借助 UV 吸收光谱学在各种波长下,也借助级分的折光指数和光散射能力,进行检测。经由具有已知分子量的标准化合物进行校准。通过将标准物质的 UV 吸收与试样的吸收进行比较能够实现分子量的归属(DIN 55 672 第 1 部分)。

[0091] 现在参照实施例更详细解释本发明。

## 具体实施方式

[0092] 实施例 1

[0093] 通过挤出和通过随后沿纵向和横向分步取向来制造厚度 6 微米且未切边宽度为 4940 毫米的透明薄膜。制成的薄膜是单层的。在制造开始时,并排布置的熔体“边缘条-薄膜-边缘条”由相同原材料制成。对独立熔体流的共同挤出和布置而言,使用适配器技术,其相对于多层共挤出情况下的常规布置旋转 90°。

[0094] 薄膜的 B-原始聚合物:

[0095] ~ 100 重量% Borealis 公司的高全同立构聚丙烯(品名 HB 300BF),具有的熔点为 165℃ 且在 230℃ 和 2.16N 下的熔体流动指数为 3.5g/10min,具有大约 20ppm 的残留灰分含量和 <1ppm 的氯含量

[0096] 0.45 重量% 酚类稳定剂 Irganox 1010

[0097] 0.0075 重量% 中和剂硬脂酸钙

[0098] A-边缘条聚合物:

[0099] ~ 100 重量% Borealis 公司的高全同立构聚丙烯(品名 HB 300BF),具有的熔点为 165℃ 且在 230℃ 和 2.16N 下的熔体流动指数为 3.5g/10min,具有大约 20ppm 的残留灰分含量和 <1ppm 的氯含量。

[0100] 0.45 重量% 酚类稳定剂 Irganox 1010

[0101] 0.0075 重量% 中和剂硬脂酸钙

[0102] 在启动后,在出料区中在卷绕薄膜前在两侧上都分离出 10 厘米宽的边缘条,并将该边缘条在切碎机中切碎。这种薄膜切屑经输送管线与薄膜原材料 B 一起送往挤出机,混

合并与原始原材料一起熔融。边缘区域此外连续地采用未用过的原始的原材料运行。

[0103] 各工艺步骤中的制造条件为：

[0104]

|       |         |      |
|-------|---------|------|
| 挤出    | 温度      | 250℃ |
|       | 牵引辊的温度: | 97℃  |
| 纵向拉伸: | 纵向拉伸温度: | 150℃ |
|       | 纵向拉伸比:  | 5.5  |
| 横向拉伸: | 温度:     | 160℃ |
|       | 横向拉伸比 : | 9.5  |
| 定形:   | 温度:     | 140℃ |
|       | 会聚:     | 15%  |

[0105] 所给出的横向拉伸比为有效值。由最终薄膜宽度减去边缘条宽度的两倍,除以纵向拉伸薄膜的宽度(其也减去边缘条宽度的两倍)来计算该有效值。

[0106] 由此方式,制造含有大约 22 重量%的经一次再循环的原材料的薄膜。

[0107] 实施例 2a 至 2c

[0108] 与实施例 1 相比,在单独加工步骤中通过一次熔融和冷却来处理薄膜切屑以产生再粒化物。这种再粒化物随后以类似方式与薄膜原材料 B 一起加工。由此方式制造含有 5%、10%、30%已经一次再循环的原材料的另外的薄膜。

[0109] 对比例 1:

[0110] 与实施例 1 相比,边缘区域不用单独的熔体流制造,而是薄膜和边缘区域由一个挤出机运行。如实施例 1 中所述,将边缘区域切边、切碎并再用于制造薄膜。由此方式制造含有大约 22%已经多次再循环的原材料的薄膜。

[0111] 对比例 2:

[0112] 与实施例 1 相比,边缘区域不用单独的熔体流制造,而是薄膜和边缘区域由一个挤出机运行。将边缘区域切边并作为废料弃置,也就是说,仅使用原始原材料制造薄膜且其不含已经一次或多次再循环的原材料。

[0113] 实施例 3:

[0114] 如实施例 1 中所述制造薄膜。不同于实施例 1,共挤出三层薄膜,其在基层的两个表面上都有覆盖层。该基层相当于得自实施例 1 的薄膜。这两个附加覆盖层都由 100 重量%如实施例 1 中所述的丙烯聚合物 B 构成。基层的厚度为大约 5 微米。每个覆盖层的厚度为大约 0.5 微米,使得如实施例 1 中的薄膜总厚度为 6 微米。其余组成和工艺条件与实施例 1 相比未改变。由此方式制造三层薄膜,其在基层中含有大约 26 重量%已经一次再循环的聚合物(相当于基于薄膜计的 22 重量%)。

[0115] 实施例 4:

[0116] 如实施例 2b 中所述制造薄膜。不同于实施例 2b, 共挤出三层薄膜, 其在基层的两个表面上都有覆盖层。该基层相当于得自实施例 2b 的薄膜。这两个附加覆盖层都由 100 重量%如实施例 2b 中所述的丙烯聚合物 B 构成。基层的厚度为大约 5 微米。每个覆盖层的厚度为大约 0.5 微米, 使得如实施例 2b 中的薄膜总厚度为 6 微米。其余组成和工艺条件与实施例 2b 相比未改变。由此方式制造三层薄膜, 其在基层中含有大约 12 重量%已经一次再循环的聚合物 (相当于基于薄膜计的 10 重量%)。

[0117]

| 实施例 | 击穿电压<br>AC/DC [KV/mm] | 弹性模量<br>MD/TD<br>[N/mm <sup>2</sup> ] | 收缩<br>MD/TD<br>[%] | 在 300V 下的<br>每 qm 的数目<br>计的缺陷 |
|-----|-----------------------|---------------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1   | 419/813               | 2820/4700                             | 3.0/0.60           | 0                             |
| 2a  | 410/795               | 2825/4710                             | 3.0/0.62           | 0                             |
| 2b  | 425/780               | 2798/4680                             | 3.2/0.65           | 0                             |
| 2c  | 428/755               | 2752/4580                             | 3.2/0.65           | 1                             |
| VB1 | 380/650               | 2500/4300                             | 3.4/0.66           | 5                             |
| VB2 | 420/815               | 2910/4850                             | 3.1/0.62           | 0                             |
| 3   | 420/813               | 2870/4750                             | 3.0/0.60           | 0                             |
| 4   | 418/805               | 2875/4720                             | 3.2/0.60           | 0                             |