[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
B29D 7/01

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94103088.1

[45]授权公告日 2000 年 4 月 12 日

[11]授权公告号 CN 1051279C

[22]申请日 1994.3.31 [24]颁证日 2000.1.1
[21]申请号 94103088.1
[30]优先权
[32]1993.4.2 [33]GB [31]9307002.7
[73]专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州威明尔顿
[72]发明人 S·V·莫特洛克 B·J·路易斯
[56]参考文献
FR2679238 1993. 1.22 CO8G68/183
审查员 周勇毅

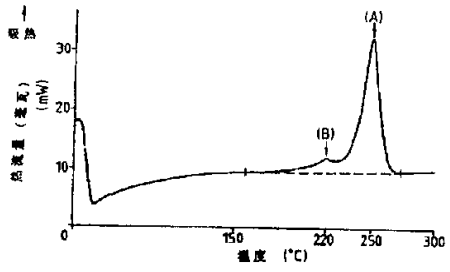
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 魏金玺 孟八一

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 聚酯薄膜

[57]摘要

一种聚酯薄膜,它包括特征粘度(Ⅳ)为 0.65 至 0.80 的聚酯和有效量 的抗氧化剂,所述聚酯在温度为(A)℃具有高温吸热峰,在温度为(B)℃ 具有低温吸热峰,两峰均由示差扫描量热法(DSC)测得,其中(A－B) 的值在 25℃至 50℃范围内。所述聚酯薄膜适于用作绝缘膜,具有改进的热 老化性能。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种抗分层的定向的聚酯薄膜，它包括特征粘度(IV)为 0.65 至 0.80 的聚酯和有效量的抗氧化剂，所述聚酯在温度为(A)℃具有高温吸热峰，在温度为(B)℃具有低温吸热峰，两峰均由示差扫描量热法(DSC)测得，其中(A-B)的值在 25℃至 50℃范围内。

2.权利要求 1 的聚酯薄膜，其中所述抗氧化剂的浓度在 50ppm 至 5000ppm 范围内。

3.权利要求 1 的聚酯薄膜，其中所述聚酯的特征粘度在 0.67 至 0.75 范围内。

4.权利要求 1 的聚酯薄膜，其中(A-B)的值在 27℃至 45℃范围内。

5.权利要求 1 的聚酯薄膜，其中所述聚酯薄膜的低聚物含量不超过膜重的 0.8%。

6.权利要求 1 的聚酯薄膜，其中所述抗氧化剂是受阻酚。

7.权利要求 1 的聚酯薄膜，其中所述聚酯薄膜包含 0.05%至 2%的不透明化无机填料，所述填料平均粒度在 0.01 至 10μm 范围内。

8.权利要求 7 的聚酯薄膜，其中所述填料是二氧化钛。

9.权利要求 1-8 中任一权利要求的聚酯薄膜，其中所述聚酯是聚对苯二甲酸乙二酯均聚物或包括至多 5mol%间苯二甲酸酯基团的聚对苯二甲酸乙二酯共聚物。

说　明　书

聚酯薄膜

本发明涉及聚酯薄膜，特别是用作电绝缘体的薄膜。

聚酯薄膜，特别是聚对苯二甲酸乙二酯已大规模应用，例如所述膜作为绝缘材料用于电机和电容器等电气方面。在该电气应用中，聚酯薄膜要经历长时间相当高温度的考验。令人遗憾的是，商用聚酯薄膜易于热老化，这导致所述薄膜作为电绝缘体的效率急剧减小。因此，对于有改进的热老化性能的聚酯薄膜是有市场需要的。

然而，热老化方面的改进使得聚酯薄膜用作电绝缘体时的平面分层趋势增加。理想的聚酯薄膜应该具有改进的热老化性能；且不易于平面分层(in-plane delamination)。

已知聚酯薄膜包含少量低分子材料或低聚物。聚酯薄膜例如在用于绝缘密封电机时，低聚物将从其中分离出来，分离出来的低聚物会在体系其它地方沉积而造成问题。

我们设计的聚酯薄膜减轻或基本上解决了上述一种或多种难题。

因此，本发明提供一种聚酯薄膜，它包括特征粘度(Ⅳ) 为0.65至0.80的聚酯和有效量的抗氧化剂，所述聚酯在温度为(A) ℃具有高温吸热峰，在温度为(B) ℃具有低温吸热峰，两峰均由示差扫描量热法(DSC) 测得，其中(A－B) 的值在25℃至50℃范围内。

本发明还提供了制备聚酯薄膜的方法，所述聚酯薄膜包括特征粘度(Ⅳ) 为0.65至0.8的聚酯和有效量的抗氧化剂，所述聚酯在温度为(A) ℃具有高温吸热峰，在温度为(B) ℃具有低温吸热峰，两峰均由示差扫描量热法(DSC) 测得，其中(A－B) 的值在25℃至50℃范围内。

所述聚酯薄膜可由合成热塑性聚酯，特别是合成线型聚酯形成，所述合成线型聚酯可由一种或多种二羧酸或其低级烷基（至多6个碳原子）二酯与一种或多种二醇，特别是脂族二醇缩合而成，所述二羧酸或其低级烷基酯例如是对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,5-2,6-或2,7-萘二甲酸、琥珀酸、癸二酸、己二酸、壬二酸、4,4'-联苯二甲酸、六氢化对苯二甲酸或1,2-双—对羧基苯氧基乙烷（任选地与一羧酸，例如新戊酸）；所述脂族二醇例如是乙二醇、1,3—丙二醇、1,4—丁二醇、新戊二醇和1,4—环已二甲醇。优选聚对苯二甲酸乙二酯薄膜，或聚萘二甲酸乙二酯薄膜。特别优选聚对苯二甲酸乙二酯薄膜，尤其是那种在两个互相垂直方向通过顺序拉伸而被双轴取向的膜，取向温度通常在70至125℃，并优选热定形，例如见英国专利838,708所述。

主要包含聚对苯二酸乙二酯及少量源自其它二醇或二酸的单元的共聚物也是优选的。例如，在本发明的一个优选具体的实施方案中，聚酯薄膜由包含至多5mol%、优选至多3mol%的间苯二甲酸酯单元的聚对苯二甲酸乙二酯共聚物形成。

这里所述聚酯可用常规方法合成。通常的方法包括直接酯化或酯交换反应，接着进行缩聚。缩聚优选包括固相聚合阶段。固相聚合可在流化床（例如用氮气流化）或在用旋转真空干燥器的真空流化床上进行。

按照本发明的聚酯薄膜可以是非取向的或单轴取向的，但优选在膜的平面中两个互相垂直的方向上通过拉伸而双轴取向，以获得理想的机械和物理综合性能。同时双轴取向可通过下列方法进行，即挤出一聚酯管，然后淬火，再加热，然后通过内部气体压力展开，形成横向取向，并以一定速度拉伸，形成纵向取向；顺序取向可用展伸法进行，即将聚酯材料以平面挤出物形式挤出，然后先在一个方向拉伸，

接着在另一个与之垂直的方向上拉伸。通常，优选首先纵向拉伸，即延膜拉伸机的前进方向，然后横向拉伸。拉伸的聚酯薄膜，特别是聚对苯二甲酸乙二酯薄膜可以是并优选是在高于其玻璃化转变温度，优选在200℃至225℃温度范围内，在尺寸限定下通过热定形而尺寸稳定的。

可以使用多种抗氧化剂，例如通过陷落自由基或过氧化物分解而作用的抗氧化剂。适合的“自由基陷落”抗氧化剂包括受阻酚类，二级芳胺类和受阻胺类，例如“Tinuvin770”（Ciba-Geigy提供）。优选的“过氧化物分解”抗氧化剂是三价磷化合物，例如膦酸酯、亚磷酸酯类，如亚磷酸三苯酯，亚磷酸三烷基酯类；及硫代协同剂，例如硫代二丙酸酯类，例如硫代二丙酸二月桂酯。优选受阻酚抗氧化剂，特别优选的受阻酚为四－（3-(4′－羟基－3′,5′－二叔丁基苯基)丙酸酯基亚甲基）甲烷，其市售品名为“Irganox 1010”（Ciba-Geigy提供）。其它合适的市售受阻酚包括“Irganox 1035,1098和1330”（Giba-Geigy提供），“Santanox R”（Monsanto提供），“Cyanox”抗氧化剂（American Cyanamid提供）和“Good-rite”抗氧化剂（BF Goodrich提供）。

在聚酯薄膜中的抗氧化剂的浓度优选在50ppm至5000ppm范围内，更优选300ppm至1500ppm，特别是400ppm至1200ppm，尤其是450ppm至600ppm。也可以使用多种抗氧化剂混合物，此时其总浓度优选在上述范围内。

可用常规方法将所述抗氧化剂混入聚酯中，优选将抗氧化剂与形成聚酯的单体反应物混合，特别是在直接酯化或酯交换反应结束，缩聚之前进行混合。

为减少颜色形成，抗氧化剂先加入到聚酯薄膜中。在本发明的聚酯薄膜中加入优选上述量的抗氧化剂的优点是在热老化性能方面有令

人惊奇的改进。

所述聚酯薄膜之（ A－B ）值优选在27℃至45℃范围内，更优选28℃至40℃，特别是30℃至35℃范围内，其中（ A ）是高温吸热峰温度，（ B ）是低温吸热峰温度，两峰均由示差扫描量热法（ DSC）测得，如本文所述。在本发明的聚酯薄膜中，（ A－B ）值在所述范围内的优点是在热老化性能方向令人惊奇的改进，而对膜的平面分层性质不产生不利影响。

按照本发明的聚酯薄膜的聚酯，其特征粘度（ IV）优选在0.67至0.75范围内，更优选0.68至0.72范围内。

在本发明的一个优选实施方案中，聚酯薄膜的低聚物含量不超过膜重量的0.8%，更优选不超过0.7%，特别是不超过0.6%，尤其是不超过0.55%。

本发明的聚合物薄膜优选是半透明的，其透射光密度（ Sakura光密度计：PDA 65型；透射型）为0.1至0.5，更优选为0.15至0.35。

所述聚合物薄膜通常由于加入乳浊剂而变得不透明，例如乳浊剂为一种颗粒状无机填料。 合适的“不透明化”颗粒状 无机填料包括常规无机颜料和填料，及特殊的金属或非金属氧化物，例如铝、钛和碱金属盐例如钙和钡的碳酸盐及硫酸盐。

不透明化无机填料可以是带孔洞或不带孔洞型的。合适的无机填料可以是均相的并至少包含一种填料或化合物，例如二氧化钛或硫酸钡之一种。或者，至少有一定比例的填料可以是多相的，主要填料与附加的改性成分结合形成的。例如，可以用诸如颜料、皂、表面偶联剂之类的表面改性剂或其它改性剂处理主要填料颗粒以改进或改变填料与聚合物基材的相容性。

二氧化钛是特别优选的不透明化无机填料。

所述不透明化填料，特别是二氧化钛，应是细碎的，其理想平均

粒度为0.01至10μm。所述不透明化填料的平均粒度优选0.05至5μm，更优选0.1至1μm，特别是0.15至0.3μm。

混入基材的不透明化填料，特别是二氧化钛的量优选在0.05%至2%范围内，更优选在0.1%至1%范围内，特别是在0.2%至0.4%范围内。

除了不透明化无机填料外，本发明聚合物膜可含有主要赋予薄膜加工性能的粒状无机填料。“加工”无机填料可选自二氧化硅、硅酸盐、玻璃粉、白垩、滑石、陶土、碳酸镁、氧化锌、氧化锆或碳酸钙。优选用二氧化硅作加工填料，优选在0.05%至2%范围内，更优选0.1%至1%范围内，特别是在0.2%至0.4%范围内。

加工填料优选平均粒度0.1至10μm，更优选1至8μm，特别是3至5μm。

粒度可用电子显微镜、库耳特颗粒计数器或沉淀分析来测量，平均粒度可通过作出代表低于选择粒度的颗粒的百分数的累积分布曲线来测定。

混入本发明聚酯薄膜的填料颗粒优选其实际粒径均不超过30μm。超过该尺寸的颗粒可通过本领域已知的筛出方法除去。然而，筛出操作并不总是能成功地除去所有大于一选定尺寸的颗粒。因此，实际上99.9%的颗粒尺寸不应超过30μm。最优选99.9%的颗粒尺寸不应超过20μm。

将填料混入聚脂中可通过常规技术进行，例如，通过与形成聚酯的单体反应物混合，或在聚酯成膜之前与粒状成片状聚酯干混。

聚酯薄膜的厚度取决于预期的应用，一般不应超过500μm，优选在50至400μm范围内，更优选在125至350μm范围内。

使用下列测试方法。

热老化：在鼓风烘箱中在180℃进行加速热老化。测定薄膜的断裂伸长(ETB)百分比的半寿期(天)。使用ASTM D882-83来机械测

定薄膜的%ETB。本发明的聚酯薄膜%ETB半寿期优选为180℃下大于8天，更优选大于10天。

特征粘度(IV) ：通过溶液粘度测定法，在25℃使用1%(重量) 的聚酯的邻氯代苯酚溶液。

DSC扫描：用Perkin Elmer DSC 7仪作示差扫描量热法(DSC) 扫描。将重5mg的分立多层的聚酯薄膜密封入标准 Perkin Elmer 铝制DSC坩埚中。为减少加热中取向松弛的作用，将膜和坩锅压平实以保证膜部分地被限制，将样品放在仪器的样品支架上，以每分钟80℃的速度,将温度从30℃升至300℃，记录相关曲线(relevent trace) 。作用诸如氮气、氩气等干燥、惰性吹扫气体。将DSC仪器的温度和热流量轴在实验条件下(即在实验的加热速度和气流速度下) 充分校正。由每个吸热熔融过程的开始直到该过程结束所画出基线上方的最大位移得到峰温度值，即高温吸热峰(A) 和低温度吸热峰(B) 。使用 Perkin Elmer 软件中的常规分析程序导出峰温度测量，测量的精确度和准确度为±2℃。

分层：使用压缩空气驱动冲床使样品膜通过冲模，通过机械冲切测定然后将形成的样品(12.5mm×8cm) 在适当的光源下检查沿样品折叠的方向的分层信号，计算显示分层的样品的百分比(相对于样品总数25) 。

低聚物浓度：使用溶剂提取方法测量。将样品膜放在索氏提取套管中，并用二甲苯回流24小时提取。除去样品膜，将二甲苯溶液蒸发至干，计算提取出的低聚物的总量，以原始膜样品重的百分数表示。

本发明通过参照附图说明，其中：

图1是对本发明聚酯薄膜作的常规DSC扫描(热流量与温度关系)。

参看图1，(A) 峰是高温吸热峰，值为250℃，(B) 峰为低温吸热峰，值为220℃，(A－B) =(250-220) ℃=30℃

本发明进一步参考下列实施例进行说明。

实施例1

对苯二甲酸在常规直接酯化反应中与乙二醇反应形成对苯二甲酸双(2-羟乙基) 酯及其低聚物。在直接酯化反应结束后,加入400ppm磷酸稳定剂，接着加入500ppm三氧化锑缩聚反应催化剂和500ppm“Irganox 1010”抗氧化剂。在此阶段还加入0.3%的粒径4μm的二氧化硅和0.3%的粒径0.2μm的二氧化钛。进行常规间歇式缩聚反应直到所得聚对苯二甲酸乙二酯的特征粘度约为0.52。通过间歇式固相聚合方法使聚对苯二甲酸乙二酯进一步聚合，直到聚对苯二甲酸乙二酯的特征粘度(Ⅳ) 约0.7至0.75。固相聚合方法使用以氮气流化的流化床。

使用上述聚对苯二甲酸乙二酯制备聚合物膜。将膜熔融挤出，浇铸到一个冷却的转鼓上，在约90℃的温度下，沿挤出方向拉伸至原尺寸的3倍左右。将膜通过展幅热炉，将所述膜在约120℃的温度下，横向拉伸至约原尺寸的3倍。将所述双轴取向膜在约215℃的温度下在限制尺寸下热定形。最后膜厚度190μm。

将聚酯薄膜按本文所述方法测试性能，结果见表1。

实施例2

这是一个对比实施例，不是按照本发明方法实施的。重复实施1，只是不向反应混合物中加入“Irganox 1010”。

按本文所述方法测试该聚酯薄膜性能，结果见表1。

实施例3

这是一个对比实施例，不是按照本发明方法实施的。重复实施1，只是不向反应混合物中加入“Irganox 1010”，并且将聚酯薄膜在约230℃的温度下热定形，最后膜厚度为250μm。

按本文所述方法测试该聚酯薄膜性能，结果见表1。

实施例4

这是一个对比实施例，不是按照本发明方法实施的。重复实施1，只是不向反应混合物中加入“Irganox 1010”，并且将聚酯薄膜在约226℃的温度下热定形。另外，不使用固相聚合步骤，而是长时间地持续进行常规间歇式缩聚反应，直到聚酯的特征粘度约为0.7至0.75。最后膜厚度为350μm。

按本文所述方法测试该聚酯薄膜性能，结果见表1。

实施例5

这是一个对比实施例，不是按照本发明方法实施的。重复实施1，只是向反应混合物中加入1000ppm“Irganox 1010”，并且将聚酯薄膜在约220℃的温度下热定形。另外，不使用固相聚合步骤，而是长时间地持续进行常规间歇式缩聚反应，直到聚酯的特征粘度约为0.7至0.75。最后膜厚度为125μm。

按本文所述方法测试该聚酯薄膜性能，结果见表1。

实施例6

重复实施例5，只是所述反应混合物包括2mol%的间苯二甲酸。

按本文所述方法测试该聚酯薄膜性能，结果见表1。

实施例7

重复实施例1，只是在固定相聚合方法中采用旋转真空聚合装置，并将聚酯薄膜在约220℃的温度下热定形。最后膜厚度250μm。

按本文所述方法测试该聚酯薄膜性能，结果见表2。

实施例8

这是一个对比实施例，不是按照本发明方法实施的。重复实施例7，只是聚酯薄膜在约192℃的温度下热定形。

按本文所述方法测试该聚酯薄膜性能，结果见表2。

实施例9

这是一个对比实施例，不是按照本发明方法实施的。重复实施例

7，只是聚酯薄膜在约228℃的温度下热定形。

按本文所述方法测试该聚酯薄膜性能，结果见表2。

实施例10

重复实施例7，只是所述反应混合物包括2mol%的间苯二甲酸，并将聚酯薄膜在约220℃的温度下热定形。

按本文所述方法测试该聚酯薄膜性能，结果见表2。

实施例11

这是一个对比实施例，不是按照本发明方法实施的。重复实施例10，只是聚酯薄膜在约192℃的温度下热定形。

按本文所述方法测试该聚酯薄膜性能，结果见表2。

实施例12

这是一个对比实施例，不是按照本发明方法实施的。重复实施例10，只是聚酯薄膜在约236℃的温度下热定形。

按本文所述方法测试该聚酯薄膜性能，结果见表2。

上述实施例说明本发明聚酯薄膜在性能方法的改进。

表1

实施例号	抗氧化剂浓度 (ppm)	间苯二甲酸浓度 (mole %)	聚合物膜的特征粘度(IV)	*DSC扫描 (A - B) (°C)	热老化 (% ETB半寿期，天)	低聚物含量 %（重量）
1	500	0	0.68	35	12	0.55
2 （比较）	0	0	0.63	35	5	0.65
3 （比较）	0	0	0.68	20	5	0.6
4 （比较）	0	0	0.64	24	4	1.55
5 （比较）	1000	0	0.63	30	7	1.6
6	1000	2	0.67	27	11	1.5

* 高温吸热峰温度减去低温吸热峰的温度

表2

实施例号	抗氧化剂浓度 (ppm)	间苯二甲酸浓度 (mole %)	聚合物膜的特征粘度(IV)	*DSC扫描 (A - B) (°C)	热老化 (%ETB半寿期，天)	低聚物含量 %（重量）	分层 (%)
7	500	0	0.68	28	12	0.58	0
8 （比较）	500	0	0.69	58	14	0.42	100
9 （比较）	500	0	0.65	22	8	0.68	0
10	500	2	0.69	27	12	0.61	0
11 （比较）	500	2	0.71	55	17	0.54	100
12 （比较）	500	2	0.68	11	4	0.73	0

* 高温吸热峰温度减去低温吸热峰的温度

说 明 书 附 图

图 1

