



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101679552 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200880005397. 6

(22) 申请日 2008. 05. 07

(30) 优先权数据

07009238. 2 2007. 05. 08 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 08. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/055663 2008. 05. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02008/135598 EN 2008. 11. 13

(73) 专利权人 博里利斯技术有限公司

地址 芬兰波尔沃

(72) 发明人 M·斯泰德鲍尔 E·恩斯特

L·胡塔纳恩 Y·丹尼尔斯

F·雅克布斯

(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 杨立芳

(51) Int. Cl.

C08F 10/06 (2006. 01)

H01B 3/44 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1871264 A, 2006. 11. 29, 权利要求 1-41.

EP 0227300 A2, 1987. 07. 01, 权利要求 1-9.

CN 1324490 A, 2001. 11. 28, 说明书第 2 页第 5 段 - 第 7 页第 2 段.

W0 02/16455 A1, 2002. 02. 28, 说明书第 3 页第 5 行 - 第 25 页第 32 行, 表 4.

CN 1152323 A, 1997. 06. 18, 权利要求 1-17.

审查员 时钢印

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 6 页

(54) 发明名称

电绝缘膜

(57) 摘要

本发明涉及包含双轴取向聚丙烯的电容器膜, 其中 a) 所述聚丙烯沿纵向具有至少 4.0 的拉伸比, 沿横向具有至少 4.0 的拉伸比, 和 b) 所述聚丙烯在沿纵向和沿横向 4.0 的拉伸比下具有至少 300kV/mm 的根据 IEC 60243- 第 1 部分 (1988) 的电击穿强度 EB63%。

1. 包含双轴取向丙烯均聚物的电容器膜, 其中
 - a) 所述丙烯均聚物沿纵向具有至少 4.0 的拉伸比, 沿横向具有至少 4.0 的拉伸比,
 - b) 所述丙烯均聚物和 / 或所述电容器膜在沿纵向和沿横向 4.0 的拉伸比下具有至少 300kV/mm 的根据 IEC 60243- 第 1 部分, 1988 的电击穿强度 EB63%, 和其中所述膜和 / 或丙烯均聚物包含至少 20wt% 厚度 $\leq 7.19\text{nm}$ 的片晶级分。
2. 根据权利要求 1 的电容器膜, 其中所述丙烯均聚物具有 4.0-8.0 的沿纵向的拉伸比和 6.0-10.0 的沿横向的拉伸比。
3. 根据权利要求 1 或 2 的电容器膜, 其中所述丙烯均聚物在沿纵向和沿横向 5.0 的拉伸比下具有至少 500kV/mm 的根据 IEC 60243- 第 1 部分, 1988 的电击穿强度 EB63%。
4. 根据权利要求 1 或 2 的电容器膜, 其中所述膜和 / 或丙烯均聚物具有至少 0.5wt% 的二甲苯可溶物。
5. 根据权利要求 1 或 2 的电容器膜, 其中所述膜和 / 或丙烯均聚物具有 0.5-1.5wt% 的二甲苯可溶物。
6. 根据权利要求 1 或 2 的电容器膜, 其中所述膜和 / 或丙烯均聚物在沿纵向 4.0 的拉伸比和沿横向 4.0 的拉伸比下具有根据 ISO 527-3 在 1mm/min 的十字头速度下测量的至少 1800MPa 的拉伸模量。
7. 根据权利要求 1 或 2 的电容器膜, 其中所述膜在 152°C 或更低的拉伸温度和沿纵向和沿横向 4.0 的拉伸比下具有沿纵向和沿横向至少 2.5MPa 的拉伸应力。
8. 根据权利要求 1 或 2 的电容器膜, 其中所述膜和 / 或丙烯均聚物具有至少 148°C 的熔点 T_m 。
9. 根据权利要求 1 或 2 的电容器膜, 其中该丙烯均聚物是多峰丙烯均聚物。
10. 根据权利要求 1 或 2 的电容器膜, 其中该丙烯均聚物是单峰丙烯均聚物。
11. 根据权利要求 1 或 2 的电容器膜, 其中该丙烯均聚物具有不大于 8.00 的根据 ISO 16014 测量的分子量分布。
12. 根据权利要求 1 或 2 的电容器膜, 其中该丙烯均聚物具有根据 ISO 1133 测量的至多 10g/10min 的熔体流动速率 MFR2。
13. 根据权利要求 1 或 2 的电容器膜, 其中该丙烯均聚物具有通过 NMR 光谱测定的高于 94% 的 mmmm 五单元组浓度。
14. 根据权利要求 1 或 2 的电容器膜, 其中该丙烯均聚物是在包含金属茂络合物的催化体系存在下制备的, 其中该催化体系具有根据 DIN66135 测量的小于 1.40ml/g 的孔隙率。
15. 根据权利要求 1 或 2 的电容器膜, 其中该丙烯均聚物是在对称金属茂络合物存在下制备的。
16. 根据上述权利要求中任何一项的电容器膜在电容器中的用途。
17. 电容器, 其包括至少一个包括上述权利要求 1-15 中任何一项的电容器膜的层。
18. 根据上述权利要求 1-15 中任一项的电容器膜的制备方法, 其中采用沿纵向至少 4.0 的拉伸比和沿横向至少 4.0 的拉伸比将根据权利要求 1-15 中任一项的丙烯均聚物形成双轴取向膜, 和其中该丙烯均聚物是使用低孔隙率的催化剂体系制备的, 该催化剂体系包含对称催化剂, 其中该催化剂体系具有根据 DIN 66135 测量的小于 1.40ml/g 的孔隙率和根据 ISO 9277 测量的小于 25m²/g 的表面积。

19. 根据权利要求 18 的方法, 该催化剂体系是非二氧化硅负载的体系。

20. 根据权利要求 18 或 19 的方法, 其中该催化剂体系具有小于 DIN66135 的检测极限的孔隙率。

21. 根据权利要求 18 或 19 的方法, 其中该对称催化剂是以下通式 (I) 的过渡金属化合物



其中

M 是 Zr、Hf 或 Ti,

X 独立地是单价阴离子配体,

R 是连接所述两个 Cp 配体的桥联基团,

Cp 是选自下组的有机配体: 未取代的环戊二烯基、未取代的茚基、未取代的四氢茚基、未取代的芴基、取代的环戊二烯基、取代的茚基、取代的四氢茚基和取代的芴基,

条件是两个 Cp 配体都选自上面所述的组并且两个 Cp 配体化学上相同, 即是等同的。

22. 根据权利要求 21 的方法, 其中 M 是 Zr。

23. 根据权利要求 21 的方法, 其中 X 独立地是 σ -配体。

电绝缘膜

技术领域

[0001] 本发明涉及电绝缘膜,尤其是电容器膜,和它们的用途。

背景技术

[0002] 电容器膜必须经得起像高温和高电击穿强度这样的极端条件。此外,希望电容器膜具有良好的机械性能如高劲度。到目前为止,电容器技术的技术领域中一种盛行的观点是,只有采用由残余金属如钛、铝和硼引起的低水平的电导才可以实现高电击穿强度。然而,用齐格勒-纳塔催化剂生产的传统的聚丙烯被大量的残余催化剂组分污染。为了实现期望的极低的杂质水平以制造适合用于电容器膜的聚丙烯,必须繁琐地洗涤所述聚丙烯,这是耗时和成本密集的方法。为了克服所述洗涤步骤,已经开发了在负载型单中心催化剂存在下制备的、具有低水平杂质(所述杂质包括金属和非金属杂质,如铝、钛、硅和卤素(例如 Cl 和 F))的聚丙烯,例如 WO 02/16455 A1 中所述。然而,为了实现低杂质水平这一目标,必须非常小心地控制工艺条件。此外,这样的聚丙烯具有缺点,即它们不能以稳定的方式被加工。特别地,基于在负载型单中心催化剂存在下制备的聚丙烯的膜受困于在制造时的流挂(sagging)和容易断裂。

发明内容

[0003] 因此,本发明的目的是提供经得起高电场强度而不会引起其失效的电容器膜并且所述膜尤其具有良好的机械性能,例如高劲度。优选地,此种电容器膜还具有耐高温性。

[0004] 本发明基于以下发现:通过将聚丙烯用于电容器膜可以实现改进的击穿行为,该电容器膜的特征在于由逐步等温分离技术(SIST)测定的相当大量的薄片晶(lamellae)。此种电容器膜达到高耐热性、高电击穿强度和良好机械性能的平衡。已特别发现,所述良好的性能可以独立于存在的杂质的量达到,即无论所述聚丙烯是否包含相当大量的铝、钛、硅、卤素(例如 Cl 和 F)和/或硼。

[0005] 因此,通过提供包含双轴取向聚丙烯的电容器膜解决了上面概括的目的,其中

[0006] a) 所述聚丙烯沿纵向具有至少 4.0 的拉伸比(a draw ratio),沿横向具有至少 4.0 的拉伸比,和

[0007] b) 所述聚丙烯和/或所述电容器膜在沿纵向 4.0 的拉伸比和沿横向 4.0 的拉伸比下具有至少 300kV/mm 的根据 IEC 60243-第 1 部分(1988)的电击穿强度 EB63%。

[0008] 优选地,所述电容器膜进一步的特征在于所述膜和/或所述膜的聚丙烯具有某种程度,即至少 0.50wt%的二甲苯可溶物。

[0009] 此外,优选本发明所限定的双轴取向聚丙烯是电容器膜的唯一聚合物组分。

[0010] 这样的电容器膜与本领域中已知的膜相比具有优胜的性能。特别地,本发明的电容器膜具有高的电击穿强度值,即使所述膜中存在相对高量的杂质也如此。因此不像本领域中已知的聚丙烯那样必须经历繁琐的洗涤步骤。此外,根据本发明的电容器膜还具有耐高温性,并且可以在高加工稳定性和低加工温度下得到。此外并且令人惊讶地,本发明的膜

还具有良好的机械性能,如以拉伸模量表示的高劲度。此外,已经观察到,根据本发明的新型电容器膜随着拉伸比的增加表现出电击穿强度的显著增加。

[0011] 本发明的第一个要求是电容器膜的聚丙烯是双轴取向的,即具有至少 4.0 的沿纵向的拉伸比和至少 4.0 的沿横向的拉伸比。此种比例是可领会的,因为商业双轴取向聚丙烯膜必须可至少拉伸到上述程度而不断裂。在沿纵向拉伸期间样品的长度增加并且沿纵向的拉伸比由当前长度与原始样品长度的比值计算。随后,沿横向拉伸样品,此时样品的宽度增加。因此,拉伸比由样品当前宽度相对样品原始宽度计算。优选地,所述双轴取向聚丙烯的沿纵向的拉伸比为 4.0-8.0,更优选 4.5-6.5。所述双轴聚丙烯的沿横向的拉伸比优选为 6.0-10.0,更优选 7.0-9.5。在一个优选的实施方案中,所述双轴聚丙烯具有 4.5-7.0,尤其是 4.5-5.0 的沿纵向的拉伸比和 6.0-10.0,尤其是 8.0-10 的沿横向的拉伸比。

[0012] 为了获得此种双轴聚丙烯,优选应用本发明下面所述的方法。

[0013] 本发明的第二个要求是,所述双轴聚丙烯和 / 或所述电容器膜在沿纵向和沿横向 4.0 的拉伸比下具有相当高的电击穿强度 EB63%,即至少 300kV/mm 的根据 IEC 60243-第 1 部分 (1988) 的电击穿强度 EB63%。更优选,所述双轴聚丙烯和 / 或所述电容器膜在沿纵向和沿横向 4.0 的拉伸比下的电击穿强度 EB63%是至少 350kV/mm,更加优选至少 400kV/mm,仍更优选至少 430kV/mm。关于电击穿强度的测量的更多细节提供在下面实施例中。

[0014] 如上所述,所述双轴聚丙烯特征尤其在于所述双轴取向聚丙烯的电击穿强度 EB63%随拉伸比 (stretching ratio) 的增加不相称地提高,如可以在图 2 中看出的那样。因此,优选所述双轴取向聚丙烯和 / 或电容器膜在沿纵向和沿横向 5.0 的拉伸比下电击穿强度 EB63%是至少 500kV/mm,更加优选至少 550kV/mm,仍更优选至少 580kV/mm。

[0015] 此外优选所述电容器膜和 / 或所述电容器膜的聚丙烯具有某种程度,即至少 0.50wt%的二甲苯可溶物。二甲苯可溶物是如下测定的可溶于冷二甲苯的部分:溶解在沸腾二甲苯中并让不溶解的部分从冷却溶液中结晶(对于该方法,参见下面的实验部分)。二甲苯可溶物级分含有具有低立构规整性的聚合物链并且是非结晶区域的量的指标。

[0016] 优选地,所述膜的聚丙烯组分具有大于 0.60wt%的二甲苯可溶物。另一方面,二甲苯可溶物的量不应该过高,因为它们代表潜在的污染风险。因此优选所述二甲苯可溶物不大于 1.00wt%,更加优选不大于 0.90wt%。在优选的实施方案中,二甲苯可溶物为 0.60-1.00wt%,更优选 0.60-0.90wt%。

[0017] 优选地,所述电容器膜具有大于 0.60wt%的二甲苯可溶物。甚至更优选,所述电容器膜具有不大于 1.00wt%,更优选不大于 0.90wt%的二甲苯可溶物。具体来说,所述膜具有 0.60wt% -1.00wt%,更优选 0.60wt% -0.90wt%的二甲苯可溶物。

[0018] 此外优选根据本发明的电容器膜进一步由其片晶厚度分布规定(见图 7)。已经承认,如果聚合物包含相当大量的薄片晶,则可获得较高的电击穿强度。因此,膜作为电容器膜的接受性与聚丙烯中存在的杂质的量无关,而是与其结晶性能有关。逐步等温分离技术 (SIST) 提供测定片晶厚度分布的可能性。精确方法在实施例部分中进行限定。在本发明中,片晶厚度理解为是根据实施例部分中所限定的逐步等温分离技术 (SIST) 方法测量的聚合物的片晶厚度。在较低温度下结晶的相当大量的聚合物级分表示相当大量的薄片晶。

[0019] 因此,本发明电容器膜和 / 或所述膜的聚丙烯的特征在于相当大量的薄片晶;即相当大量的具有 $\leq 7.19\text{nm}$ 的厚度的片晶。

[0020] 因此,优选本发明电容器膜和/或该膜的聚丙烯包含至少 20wt%,更优选至少 30wt%,仍更优选至少 35wt%,更加优选至少 40wt%,仍更优选至少 45wt%,最优选至少 50wt%厚度 $\leq$ 7.19nm 的片晶级分。

[0021] 更确切地说和优选地,本发明电容器膜和/或该膜的聚丙烯包含至少 12wt%,更优选至少 20wt%,仍更优选至少 25wt% 5.55nm-7.19nm 的片晶级分。此外优选本发明电容器膜和/或该膜的聚丙烯包含至少 5wt%,更优选至少 7wt%,仍更优选至少 10wt% 4.52nm-5.55nm 的片晶级分。

[0022] 因此,优选本发明电容器膜和/或该膜的聚丙烯

[0023] (a) 包含至少 20wt%,更优选至少 30wt%,仍更优选至少 35wt%,更加优选至少 40wt%,仍更优选至少 45wt%,最优选至少 50wt%厚度 $\leq$ 7.19nm 的片晶级分,其中

[0024] (b) 所述厚度 $\leq$ 7.19nm 的片晶级分包含至少 12wt%,更优选至少 20wt%,仍更优选至少 25wt% 5.55nm-7.19nm 的片晶级分和/或

[0025] (c) 至少 5wt%,更优选至少 7wt%,仍更优选至少 10wt% 4.52nm-5.55nm 的片晶级分。

[0026] 片晶厚度分布的测定方法在实施例部分中进行了详细描述。重量百分比基于通过 SIST 测量的电容器膜和/或聚丙烯的总量。

[0027] 分子量分布 (MWD) 表示为重均分子量 (Mw) 和数均分子量 (Mn) 的比例。数均分子量 (Mn) 是聚合物的平均分子量,表示为每个分子量范围中分子的数目对分子量的曲线的一阶矩。实际上,这是所有分子的总分子量除以分子的数目。接着,重均分子量 (Mw) 是每个分子量范围中的聚合物的重量对分子量的曲线的一阶矩。

[0028] 使用具有在线粘度计的 Waters Alliance GPCV 2000 仪器通过尺寸排阻色谱 (SEC) 测定数均分子量 (Mn) 和重均分子量 (Mw) 以及分子量分布 (MWD)。烘箱温度是 140℃。三氯苯用作溶剂 (ISO 16014)。

[0029] 优选本发明电容器膜包含具有 10,000-2,000,000g/mol,更优选 20,000-1,500,000g/mol 的重均分子量 (Mw) 的聚丙烯。

[0030] 该聚丙烯的数均分子量 (Mn) 优选为 5,000-750,000g/mol,更优选 10,000-750,000g/mol。

[0031] 因为宽的分子量分布 (MWD) 改进聚丙烯的可加工性,所以分子量分布 (MWD) 优选至多 20.00,更优选至多 10.00,更加优选至多 8.00。然而,相当宽的分子量分布激发流挂。因此,在一个备选的实施方案中,分子量分布 (MWD) 优选为 1.00-8.00,更加优选 1.00-4.00,仍更优选 1.00-3.50。

[0032] 另外,优选本发明膜的聚丙烯组分具有在特定范围中给出的熔体流动速率 (MFR)。熔体流动速率主要取决于平均分子量。这归因于长分子与短分子相比赋予材料更低的流动倾向的事实。分子量的提高意味着 MFR 值的降低。熔体流动速率 (MFR) 测量为在规定温度和压力条件下经过限定模头排出的以 g/10min 计的聚合物,并且聚合物粘度的测量值对于每一类聚合物又主要受其分子量以及其支化度的影响。在 2.16kg 的载荷下在 230℃下测量的熔体流动速率 (ISO 1133) 表示为 MFR₂。因此,优选本发明中电容器膜包含具有至多 10.00g/10min,更优选至多 6.00g/10min 的 MFR₂ 的聚丙烯。在另一个优选的实施方案中,聚丙烯具有至多 4g/10min 的 MFR₂。MFR₂ 的优选的范围是 1.00-10.00g/10min,更优选

1.00-8.00g/10min, 仍更优选 1.00-6.00g/10min。

[0033] 因为交联对延伸流动性能具有有害影响, 所以优选根据本发明的聚丙烯是未交联的。

[0034] 更优选, 根据本发明的膜的聚丙烯应该具有由内消旋五单元组浓度 (在此也称为五单元组浓度) 测量的相当高的全同立构规整度, 即高于 91%, 更优选高于 93%, 更加优选高于 94%, 最优选高于 95%。另一方面, 五单元组浓度应该不高于 99.5%。五单元组浓度是聚丙烯的规整度分布中窄度的指标并且由 NMR 光谱测量。

[0035] 此外, 优选电容器膜的聚丙烯具有高于 148°C, 更优选高于 150°C 的熔融温度 T_m 。在一个优选的实施方案中, 聚丙烯组分的熔融温度 T_m 高于 148°C 但是小于 156°C。熔融温度 T_m 的测量方法在实施例部分中进行了论述。

[0036] 电容器膜的熔融温度 T_m 优选至少 148°C, 更优选至少 150°C。在一个优选的实施方案中, 电容器膜的熔融温度 T_m 高于 150°C 但是小于 160°C。

[0037] 此外, 在沿纵向 4 的拉伸比和沿横向 4 的拉伸比下相当高的拉伸模量是预期的, 因为商业上的双轴取向聚丙烯膜是沿纵向以 4-8, 更优选 4-6 的拉伸比, 和沿横向以 5-10, 更优选 6-8 的拉伸比拉伸的。

[0038] 因此, 本发明的膜的聚丙烯组分具有根据 ISO 527-3 在 1mm/min 的十字头速度下测量的至少 800MPa 的拉伸模量 (具有 100 μ m 的厚度)。更优选, 聚丙烯组分具有至少 850MPa, 甚至更优选 900MPa, 仍更优选至少 1000MPa 的拉伸模量。优选地, 本发明的双轴取向聚丙烯膜在沿纵向和沿横向 4.0 的拉伸比下具有至少 1800MPa 的拉伸模量, 其中该拉伸模量根据 ISO 527-3 在 1mm/min 的十字头速度下测量 (精确测量方法提供在实施例部分中)。更优选, 聚丙烯膜在沿纵向和沿横向 4.0 的拉伸比下具有至少 1900MPa, 甚至更优选 1950MPa, 最优选至少 2200MPa 的拉伸模量。

[0039] 在一个优选的实施方案中, 所述膜在 152°C 或更低的拉伸温度和沿纵向和沿横向 4 的拉伸比下具有至少 2.5MPa 的沿纵向和至少 2.5MPa 的沿横向的拉伸应力。优选地, 上述拉伸温度是膜的熔融温度以下至少 2°C, 更优选至少 3°C。

[0040] 另外, 认为本发明电容器膜具有良好的光学性能。因此优选电容器膜具有根据 ASTM D 1003-92 测量的不大于 15, 更加优选不大于 10 的雾度 (精确测量方法提供在实施例部分中)。膜的透明度也应该相当高。因此优选电容器膜具有根据 ASTM D 1003-92 测量的至少 90% 的透明度。

[0041] 优选地, 根据本发明的膜的聚丙烯具有低水平的杂质, 即低水平的铝 (Al) 残余物和 / 或低水平的硅残余物 (Si) 和 / 或低水平的硼 (B) 残余物。因此, 聚丙烯的铝残余物可以降低到 12.00ppm 的水平。因此, 根据本发明的膜的聚丙烯的铝残余物含量优选在 20ppm 以下, 更优选在 18ppm 以下, 仍更优选在 15ppm 以下。铝残余物的优选的范围是 12-20ppm, 更优选 12-18ppm, 仍更优选 12-15ppm。如上所述, 根据本发明的膜的聚丙烯可以包含低值的硅残余物 (Si) 和 / 或硼 (B) 残余物, 即在 40ppm 以下, 更优选在 20ppm 以下, 仍更优选在 10ppm 以下。因此, 在一个优选实施方案中, 根据本发明的膜包含优选基本上不含任何硼和 / 或硅残余物的聚丙烯, 即它们的残余物不可检测 (残余物含量的分析在实施例部分中进行了限定)。进一步优选根据本发明的膜的聚丙烯不含钛和 / 或镁残余物。换言之, 根据本发明的聚丙烯优选不采用含钛和 / 或镁的催化剂体系制备。另一方面, 本发明的性能不受

残余物存在的不利影响。在另一个优选的实施方案中,根据本发明的膜的聚丙烯优选按可检测量包含硼和 / 或硅,即硼残余物和 / 或硅残余物的量大于 0.10ppm,更加优选硼残余物和 / 或硅残余物的量大于 0.20ppm,仍更优选硼残余物和 / 或硅残余物的量大于 0.50ppm。在另一个优选的实施方案中,根据本发明的膜的聚丙烯组分按大于 12.00ppm,甚至更优选大于 20.00ppm,仍更优选大于 25.00ppm 的量包含 Al 残余物。在又一个优选的实施方案中,根据本发明的膜的聚丙烯组分按可检测的量包含硼和 / 或硅,即硼残余物和 / 或硅残余物的量大于 0.20ppm,并按大于 12.00ppm,甚至更优选大于 20.00ppm,仍更优选大于 25.00ppm 的量包含铝残余物。

[0042] 此外,优选地,根据本发明的电容器膜具有低水平的杂质,即低水平的铝 (Al) 残余物和 / 或低水平的硅残余物 (Si) 和 / 或低水平的硼 (B) 残余物。因此,膜的铝残余物可以降低到 12.00ppm 的水平。因此,根据本发明的膜的铝残余物含量优选在 20ppm 以下,更优选在 18ppm 以下,仍更优选在 15ppm 以下。铝残余物的优选的范围是 12-20ppm,更优选 12-18ppm,仍更优选 12-15ppm。如上所述,根据本发明的膜可以包含低值的硅残余物 (Si) 和 / 或硼 (B) 残余物,即在 40ppm 以下,更优选在 20ppm 以下,仍更优选在 10ppm 以下。因此,在一个优选实施方案中,根据本发明的膜优选基本上不含任何硼和 / 或硅残余物,即它们的残余物不可检测(残余物含量的分析在实施例部分中进行了限定)。进一步优选根据本发明的膜不含钛和 / 或镁残余物。换言之,根据本发明的聚丙烯优选不采用含钛和 / 或镁的催化剂体系制备。另一方面,本发明的性能不受残余物存在的不利影响。因此,在一个优选实施方案中,根据本发明的膜优选基本上不含任何硼和 / 或硅残余物,即它们的残余物不可检测(残余物含量的分析在实施例部分中进行了限定)。在另一个优选的实施方案中,根据本发明的膜优选按可检测量包含硼和 / 或硅,即硼残余物和 / 或硅残余物的量大于 0.10ppm,更加优选硼残余物和 / 或硅残余物的量大于 0.20ppm,仍更优选硼残余物和 / 或硅残余物的量大于 0.50ppm。在另一个优选的实施方案中,根据本发明的膜按大于 12.00ppm,甚至更优选大于 20.00ppm,仍更优选大于 25.00ppm 的量包含 Al 残余物。在又一个优选的实施方案中,根据本发明的膜按可检测的量包含硼和 / 或硅,即硼残余物和 / 或硅残余物的量大于 0.20ppm,并按大于 12.00ppm,甚至更优选大于 20.00ppm,仍更优选大于 25.00ppm 的量包含铝残余物。

[0043] 在一个优选的实施方案中,如上面所限定的聚丙烯(并且下面进一步限定)优选是单峰聚丙烯。在另一个优选的实施方案中,如上面所限定(并且下面进一步限定)的聚丙烯优选是多峰,更优选双峰聚丙烯。

[0044] "多峰"或"多峰分布"描述具有若干相对最大值的频率分布(与仅具有一个最大值的单峰相反)。具体来说,表述"聚合物的峰态"是指其分子量分布(MWD)曲线的形态,即聚合物重量分数随其分子量变化的曲线图的外观。如果按顺序步骤方法(sequential step process),即通过使用串联连接的反应器,并在每个反应器中使用不同条件制备聚合物,则在所述不同反应器中制备的不同聚合物级分各自具有它们自己的可能彼此显著不同的分子量分布。所得的最终聚合物的分子量分布曲线可以看成聚合物级分的分子量分布曲线的叠加,它因此将显示更清晰的最大值,或与各个级分的曲线相比至少显著地增宽。

[0045] 显示此种分子量分布曲线的聚合物各自称作双峰或多峰聚合物。

[0046] 在电容器膜的聚丙烯不是单峰聚丙烯的情况下,优选是双峰聚丙烯。

[0047] 根据本发明的膜的聚丙烯可以是均聚物或共聚物。在聚丙烯是单峰聚丙烯的情况下,该聚丙烯优选是聚丙烯均聚物。反过来在聚丙烯是多峰,更优选双峰聚丙烯的情况下,该聚丙烯可以是聚丙烯均聚物以及聚丙烯共聚物。然而,尤其优选的是,在聚丙烯是多峰,更优选双峰聚丙烯的情况下,该聚丙烯是聚丙烯均聚物。此外,优选所述多峰聚丙烯级分中至少一种是根据本发明的聚丙烯,更优选根据本发明的聚丙烯均聚物。

[0048] 根据本发明的电容器膜的聚丙烯最优选是单峰聚丙烯均聚物。

[0049] 本发明中使用的表述聚丙烯均聚物是指基本上由,即由至少 97wt%,优选至少 99wt%,最优选至少 99.8wt%丙烯单元组成的聚丙烯。在一个优选的实施方案中,仅可检测聚丙烯均聚物中的丙烯单元。可以采用 FT 红外光谱测量共聚单体含量。更多细节在下面实施例中提供。

[0050] 进一步优选本发明的聚丙烯不含源自含 6 个或更多碳原子的 3-支化 α -烯烃和/或含 6 个或更多碳原子的乙烯基环烷烃的单元。甚至更优选本发明膜包含聚丙烯均聚物,即不含源自含 6 个或更多碳原子的 3-支化 α -烯烃和/或含 6 个或更多碳原子的乙烯基环烷烃的单元。如果使用丙烯共聚物,则优选该共聚物不含源自含 6 个或更多碳原子的 3-支化 α -烯烃和/或含 6 个或更多碳原子的乙烯基环烷烃的单元。

[0051] 如果本发明的膜的聚丙烯是多峰或双峰聚丙烯共聚物,优选共聚单体是乙烯。然而,本领域中已知的其它共聚单体也是适合的。优选地,丙烯共聚物中共聚单体(更优选乙烯)的总量是至多 30wt%,更优选至多 25wt%。

[0052] 在一个优选的实施方案中,多峰或双峰聚丙烯共聚物是包含聚丙烯均聚物基体和乙烯-丙烯橡胶(EPR)的聚丙烯共聚物,该聚丙烯均聚物基体是如上面所限定的聚丙烯。

[0053] 聚丙烯均聚物基体可以是单峰或多峰(即双峰)的均聚物。然而,优选聚丙烯均聚物基体是单峰聚丙烯。

[0054] 优选地,全部多峰或双峰聚丙烯共聚物中的乙烯-丙烯橡胶(EPR)是至多 50wt%。更优选,全部多峰或双峰聚丙烯共聚物中的乙烯-丙烯橡胶(EPR)的量为 10-40wt%,更加优选 10-30wt%。

[0055] 此外,优选多峰或双峰聚丙烯共聚物包含聚丙烯均聚物基体和其中乙烯含量至多 50wt%的乙烯-丙烯橡胶(EPR),该聚丙烯均聚物基体是如上面所限定的聚丙烯。

[0056] 此外,优选如上面所限定的聚丙烯在如下面所限定的催化剂存在下制备。另外,对于如上面所限定的聚丙烯的制备,优选使用下面提出的方法。

[0057] 此外,从上面所限定和进一步限定的电容器膜中优选放弃以下两个实施方案:

[0058] (A) 包含双轴取向聚丙烯的电容器膜

[0059] a) 所述聚丙烯具有沿纵向和沿横向 4 的拉伸比,和

[0060] b) 所述聚丙烯和/或所述电容器膜在沿纵向和沿横向 4 的拉伸比下具有 291 或 388kV/mm 的根据 IEC 60243-第 1 部分(1988)的电击穿强度 EB63%。

[0061] (B) 包含双轴取向聚丙烯的电容器膜

[0062] a) 所述聚丙烯具有沿纵向和沿横向 5 的拉伸比,和

[0063] b) 所述聚丙烯和/或所述电容器膜在沿纵向和沿横向 5 的拉伸比下具有 638kV/mm 的根据 IEC 60243-第 1 部分(1988)的电击穿强度 EB63%。

[0064] 根据本发明的电容器膜的聚丙烯尤其通过新型催化剂体系获得。该新型催化剂体

系包含对称催化剂,其中该催化剂体系具有小于 1.40ml/g,更优选小于 1.30ml/g,最优选小于 1.00ml/g 的孔隙率。根据 DIN 66135 (N₂) 测量孔隙率。在另一个优选的实施方案中,当采用根据 DIN 66135 (N₂) 施用的方法测定时,孔隙率不可检测。

[0065] 根据本发明的对称催化剂是具有 C₂-对称性的金属茂化合物。优选地,C₂-对称金属茂包含两个等同的有机配体,更加优选仅包含两个等同的有机配体,仍更优选仅包含两个等同且经由桥连接的有机配体。

[0066] 优选本发明的金属茂化合物的外消旋:内消旋比例是至少 20 : 1,即 95%外消旋(rac)。

[0067] 所述对称催化剂优选是单中心催化剂(SSC)。

[0068] 由于使用包含对称催化剂的具有非常低孔隙率的催化剂体系,上面限定的短链支化聚丙烯的制造是可能的。

[0069] 此外,优选该催化剂体系具有低于 25m²/g,仍更优选低于 20m²/g,更加优选低于 15m²/g,仍更加优选低于 10m²/g,最优选低于 5m²/g 的表面积。根据 ISO 9277 (N₂) 测量根据本发明的表面积。

[0070] 尤其优选根据本发明的催化体系包含对称催化剂,即如上面所限定和下面进一步详述的催化剂,并且当应用根据 DIN 66135 (N₂) 的方法时具有不可检测的孔隙率和具有根据 ISO 9277 (N₂) 测量的小于 5m²/g 的表面积。

[0071] 优选地,该对称催化剂化合物,即 C₂-对称金属茂具有以下通式(I):

[0072] (Cp)₂R₁MX₂ (I)

[0073] 其中

[0074] M 是 Zr、Hf 或 Ti,更优选 Zr,和

[0075] X 独立地是单价阴离子配体,例如 σ-配体,

[0076] R 是连接所述两个 Cp 配体的桥联基团,

[0077] Cp 是选自下组的有机配体:未取代的环戊二烯基、未取代的茚基、未取代的四氢茚基、未取代的芴基、取代的环戊二烯基、取代的茚基、取代的四氢茚基和取代的芴基,

[0078] 条件是两个 Cp 配体都选自上面所述的组并且两个 Cp 配体化学上相同,即是等同的。

[0079] 术语“σ-配体”在整个说明书中以已知的方式理解,即在一个或多个位置经由 σ 键与金属键合的基团。优选的单价阴离子配体是卤素,特别是氯(Cl)。

[0080] 优选地,所述对称的催化剂具有上面所述的式(I),

[0081] 其中

[0082] M 是 Zr,并且

[0083] 每个 X 是 Cl。

[0084] 优选地,两个等同的 Cp-配体是被取代的。

[0085] 所述键合到环戊二烯基、茚基、四氢茚基或芴基的任选的一个或多个取代基可以选自包括以下基团的组:卤素,烃基(例如 C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₃-C₁₂ 环烷基、C₆-C₂₀ 芳基或 C₇-C₂₀ 芳烷基),在环结构部分中含有 1、2、3 或 4 个杂原子的 C₃-C₁₂ 环烷基、C₆-C₂₀ 杂芳基、C₁-C₂₀ 卤代烷基、-SiR''₃、-OSiR''₃、-SR''、-PR''₂ 和 -NR''₂,其中每个 R'' 独立地为氢或烃基,例如 C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₃-C₁₂ 环烷基或 C₆-C₂₀ 芳

基。

[0086] 更优选,两个等同的 Cp 配体是茚基结构部分,其中每个茚基结构部分带有如上面所限定的一个或两个取代基。更优选,等同的 Cp 配体中的每一个是带有如上面所限定的两个取代基的茚基结构部分,条件是取代基这样来选择,即使得两个 Cp 配体具有相同的化学结构,即两个 Cp 配体具有与化学上相同的茚基结构部分键接的相同取代基。

[0087] 更加优选地,两个等同的 Cp 是茚基结构部分,其中该茚基结构部分至少在该茚基结构部分的五元环,更优选在 2- 位包含选自烷基,例如 C₁-C₆ 烷基,例如甲基、乙基、异丙基和三烷氧基甲硅烷氧基的取代基,其中每个烷基独立地选自 C₁-C₆ 烷基,例如甲基或乙基,条件是两个 Cp 的茚基结构部分具有相同的化学结构,即两个 Cp 配体具有与化学上相同的茚基结构部分键接的相同取代基。

[0088] 更加优选两个等同的 Cp 是茚基结构部分,其中该茚基结构部分至少在该茚基结构部分的六元环,更优选在 4- 位包含取代基,该取代基选自任选取代有一个或多个取代基例如 C₁-C₆ 烷基的 C₆-C₂₀ 芳族环结构部分,例如苯基或萘基,优选苯基,和杂芳环结构部分,条件是两个 Cp 的茚基结构部分具有相同的化学结构,即两个 Cp 配体具有与化学上相同的茚基结构部分键接的相同取代基。

[0089] 仍更优选地,两个等同的 Cp 是茚基结构部分,其中该茚基结构部分在茚基结构部分的五元环,更优选在 2- 位包含取代基和在该茚基结构部分的六元环,更优选在 4- 位包含另外的取代基,其中该五元环的取代基选自烷基,例如 C₁-C₆ 烷基,例如甲基、乙基、异丙基和三烷氧基甲硅烷氧基和该六元环的另外的取代基选自任选取代有一个或多个取代基,例如 C₁-C₆ 烷基的 C₆-C₂₀ 芳族环结构部分,例如苯基或萘基,优选苯基,和杂芳环结构部分,条件是两个 Cp 的茚基结构部分具有相同的化学结构,即两个 Cp 配体具有与化学上相同的茚基结构部分键接的相同取代基。

[0090] 关于所述结构部分 " R' ", 优选 " R' " 具有下式 (II)

[0091] $-Y(R')_2-$ (II)

[0092] 其中

[0093] Y 是 C、Si 或 Ge, 和

[0094] R' 是 C₁-C₂₀ 烷基, C₆-C₁₂ 芳基或 C₇-C₁₂ 芳烷基或三甲基甲硅烷基。

[0095] 在如上面所限定的对称催化剂的两个 Cp 配体,尤其是两个茚基结构部分与桥联单元 R 连接的情况下,该桥联单元 R 通常置于 1- 位。桥联单元 R 可以包含一个或多个桥联原子,它们选自例如 C、Si 和 / 或 Ge, 优选选自 C 和 / 或 Si。一个优选的桥 R 是 $-Si(R')_2-$, 其中 R' 独立地选自例如三甲基甲硅烷基, C₁-C₁₀ 烷基, C₁-C₂₀ 烷基,例如 C₆-C₁₂ 芳基,或 C₇-C₄₀, 例如 C₇-C₁₂ 芳烷基中一种或多种,其中烷基本身或作为芳烷基的一部分优选是 C₁-C₆ 烷基,例如乙基或甲基,优选甲基,并且芳基优选是苯基。桥 $-Si(R')_2-$ 优选是例如 $-Si(C_1-C_6 \text{ 烷基})_2-$ 、 $-Si(\text{苯基})_2-$ 或 $-Si(C_1-C_6 \text{ 烷基})(\text{苯基})-$, 例如 $-Si(\text{Me})_2-$ 。

[0096] 在一个优选的实施方案中,该对称催化剂,即 C₂- 对称金属茂由以下通式 (III) 限定

[0097] $(Cp)_2R_1ZrCl_2$ (III)

[0098] 其中

[0099] 两个 Cp 都与 M 配位,并且选自未取代的环戊二烯基、未取代的茚基、未取代的四氢

茛基、未取代的茛基、取代的环戊二烯基、取代的茛基、取代的四氢茛基和取代的茛基，

[0100] 条件是两个 Cp 配体在化学上相同，即是等同的，和

[0101] R 是连接两个配体 L 的桥联基团，其中 R 由以下通式 (II) 限定

[0102] $-Y(R')_2-$ (II)

[0103] 其中

[0104] Y 是 C、Si 或 Ge，和

[0105] R' 是 C₁-C₂₀ 烷基、C₆-C₁₂ 芳基或 C₇-C₁₂ 芳烷基。

[0106] 更优选，所述对称催化剂由通式 (III) 限定，其中两个 Cp 选自取代的环戊二烯基、取代的茛基、取代的四氢茛基和取代的茛基。

[0107] 在一个优选的实施方案中，所述对称催化剂是二氯·二甲基硅烷二基·双(2-甲基-4-苯基-茛基)合锆。更优选所述对称催化剂是非二氧化硅负载的。

[0108] 上述对称催化剂组分是根据 WO 01/48034 中描述的方法制备的。

[0109] 尤其优选该对称催化剂可通过如 WO 03/051934 所述的乳液凝固技术获得。这一文献由此全文引入供参考。因此，所述对称催化剂优选呈固体催化剂颗粒形式，可通过包括以下步骤的方法获得：

[0110] a) 制备一种或多种对称催化剂组分的溶液；

[0111] b) 将所述溶液分散在不与其混容的溶剂中，以形成其中所述一种或多种催化剂组分存在于分散相的小液滴中的乳液，

[0112] c) 使所述分散相凝固以将所述小液滴转化成固体颗粒和任选地回收所述颗粒而获得所述催化剂。

[0113] 优选地，溶剂，更优选有机溶剂用来形成所述溶液。更加优选地，该有机溶剂选自线性烷烃、环状烷烃、线性烯烃、环状烯烃、芳族烃和含卤烃。

[0114] 此外，形成连续相的不混容溶剂是惰性溶剂，更优选该不混容溶剂包括氟化有机溶剂和 / 或其官能化衍生物，更加优选地，该不混容溶剂包括半氟化、高度氟化或全氟化烃和 / 或其官能化衍生物。尤其优选，所述不混容溶剂包括全氟代烃或其官能化衍生物，优选 C₃-C₃₀ 全氟烷烃、烯烃或环烷烃，更优选 C₄-C₁₀ 全氟烷烃、烯烃或环烷烃，尤其优选全氟己烷、全氟庚烷、全氟辛烷或全氟(甲基环己烷)或它们的混合物。

[0115] 此外，优选包含所述连续相和所述分散相的乳液是本领域中已知的二或多相体系。乳化剂可以用于形成乳液。在乳液体系的形成之后，由在所述溶液中的催化剂组分就地形成所述催化剂。

[0116] 原则上，乳化剂可以是促进乳液形成和 / 或稳定化和对催化剂的催化活性不具有任何不利影响的任何适合的试剂。乳化剂可以例如是基于任选被 (a) 杂原子(一个或多个)中断的烃的表面活性剂，优选任选具有官能团的卤化烃，优选本领域中已知的半氟化、高度氟化或全氟化烃。或者，乳化剂可以在乳液制备期间制备，例如通过使表面活性剂前体与催化剂溶液的化合物反应制备。所述表面活性剂前体可以是具有至少一个官能团的卤化烃，例如高度氟化的 C₁-C₃₀ 醇，它例如与助催化剂组分，例如铝氧烷反应。

[0117] 原则上，任何凝固方法可以用于由分散的小液滴形成固体颗粒。根据一个优选的实施方案，凝固受温度变化处理的影响。因此，乳液经历至多 10°C/min，优选 0.5-6°C/min，更优选 1-5°C/min 的逐渐温度变化。甚至更优选，乳液在小于 10 秒，优选小于 6 秒内经历

大于 40℃, 优选大于 50℃ 的温度变化。

[0118] 回收的颗粒优选具有 5-200 μm , 更优选 10-100 μm 的平均尺寸范围。

[0119] 此外, 凝固颗粒的形态优选具有球形, 预定的粒度分布和优选小于 25 m^2/g , 更加优选小于 20 m^2/g , 仍更优选小于 15 m^2/g , 仍更加优选小于 10 m^2/g , 最优选小于 5 m^2/g 的上述表面积, 其中所述颗粒通过上述方法获得。

[0120] 对于更多细节, 连续和分散相体系的实施方案和实施例, 乳液形成方法, 乳化剂和凝固方法, 参考例如上面引用的国际专利申请 W003/051934。

[0121] 上述对称催化剂组分是根据 WO 01/48034 中描述的方法制备的。

[0122] 如上述, 催化剂体系可以进一步包含活化剂作为助催化剂, 如 W003/051934 中所述, 该文献在此引入供参考。

[0123] 对于金属茂和非金属茂, 如果需要的话, 铝氧烷, 尤其是 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷基铝氧烷, 最尤其是甲基铝氧烷 (MAO) 优选作为助催化剂。此类铝氧烷可以用作唯一助催化剂或与其它助催化剂 (一种或多种) 一同使用。因此, 除了铝氧烷之外还可以使用形成其它阳离子络合物的催化剂活化剂。所述活化剂可商购或可以根据现有技术文献制备。

[0124] 其它铝氧烷助催化剂例如在 WO 94/28034 中进行了描述, 该文献在此引入作为参考。它们是含至多 40, 优选 3-20 个 $-(\text{Al}(\text{R}'')\text{O})-$ 重复单元的线性或环状低聚物 (其中 R'' 是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基 (优选甲基) 或 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 芳基或它们的混合物)。

[0125] 此类活化剂的使用和用量属于本领域技术人员的技能。例如, 采用硼活化剂时, 可以使用 5 : 1-1 : 5, 优选 2 : 1-1 : 2, 例如 1 : 1 的过渡金属与硼活化剂之比。在优选的铝氧烷, 例如甲基铝氧烷 (MAO) 的情况下, Al 的量 (由铝氧烷提供) 可以经选择提供例如 1-10 000, 适合地, 5-8000, 优选 10-7000, 例如 100-4000, 例如 1000-3000 的 Al : 过渡金属的摩尔比。典型地, 在固体 (多相) 催化剂的情况下, 该比例优选小于 500。

[0126] 待用于本发明催化剂的助催化剂的量因此是可变的, 并且取决于按本领域技术人员熟知的方式选择的条件和具体的过渡金属化合物。

[0127] 可以在分散步骤之前或之后将待包含在含有机过渡化合物的溶液中的任何附加组分添加到所述溶液中。

[0128] 另外, 本发明涉及上面限定的催化剂体系用于制备根据本发明的聚丙烯的用途。

[0129] 此外, 本发明涉及制备本发明包含聚丙烯的电容器膜的方法, 其中采用如上面所限定的催化剂体系。此外, 优选该方法温度高于 60℃。优选地, 该方法是多阶段方法以获得如上面所限定的多峰聚丙烯。

[0130] 多阶段方法还包括用于制备多峰丙烯聚合物的本体 / 气相反应器, 称为多区气相反应器。

[0131] 优选的多阶段方法是 " 环管 - 气相 " 方法, 例如由 Borealis A/S, Denmark 开发 (称为 BORSTAR [®] 技术), 例如在专利文献, 例如 EP 0 887 379 或 WO 92/12182 中进行了描述。

[0132] 多峰聚合物可以根据数种方法制备, 这些方法例如在 W092/12182、EP 0 887 379 和 WO 97/22633 中进行了描述。

[0133] 根据本发明的多峰聚丙烯优选在多阶段方法中按多阶段反应序列制备, 如 WO 92/12182 中所述那样。这一文献的内容由此收入供参考。

[0134] 此前已知在串联连接的两个或更多个反应器中,即在不同步骤(a)和(b)中制备多峰,尤其是双峰聚丙烯。

[0135] 根据本发明,主要聚合阶段优选作为本体聚合/气相聚合的组合进行。

[0136] 本体聚合优选在所谓的环管反应器中进行。

[0137] 为了制备根据本发明的多峰聚丙烯,灵活性模式是优选的。因此,优选在两个主要聚合阶段中在环管反应器/气相反应器的组合中制备组合物。

[0138] 任选地,和优选地,该方法还可以包括按本领域已知方式的预聚合步骤并且可以在聚合步骤(a)之前进行。

[0139] 如果需要的话,可以将另外的弹性体共聚单体组分,如本发明中所谓的乙烯-丙烯橡胶(EPR)组分引入所获得的聚丙烯均聚物基体以形成如上面所限定的丙烯共聚物。乙烯-丙烯橡胶(EPR)组分优选可以在气相聚合步骤(b)之后在随后的第二或另外的气相聚合中使用一个或多个气相反应器制备。

[0140] 该方法优选是连续法。

[0141] 优选地,在如上面所限定的丙烯聚合物的制备方法中,步骤(a)的本体反应器的条件可以如下:

[0142] - 温度在 40°C -110°C 的范围之内,优选 60°C -100°C,70-90°C 之间,

[0143] - 压力在 20 巴 -80 巴的范围之内,优选 30 巴 -60 巴之间,

[0144] - 可以添加氢气以便按本身已知的方式控制摩尔质量。

[0145] 随后,将反应混合物从本体反应器(步骤a)转移至气相反应器,即步骤(b),其中步骤(b)中的条件优选如下:

[0146] - 温度在 50°C -130°C 的范围之内,优选在 60°C -100°C 之间,

[0147] - 压力在 5 巴 -50 巴的范围之内,优选 15 巴 -35 巴之间,

[0148] - 可以添加氢气以便按本身已知的方式控制摩尔质量。

[0149] 停留时间在两个反应器区中可以不同。在丙烯聚合物的制备方法的一个实施方案中,本体反应器,例如环管中的停留时间是 0.5-5 小时,例如 0.5-2 小时,气相反应器中的停留时间一般将为 1-8 小时。

[0150] 如果需要的话,聚合可以按已知的方式在超临界条件下在本体,优选环管反应器中,和/或在气相反应器中按冷凝模式进行。

[0151] 上面本发明的方法或其任何实施方案能够成为制备和进一步定制本发明内的丙烯聚合物组合物的高度可行的手段,例如可以按已知的方式例如采用以下工艺参数中的一种或多种调节或控制该聚合物组合物的性能:温度、氢气进料、共聚单体进料、丙烯进料(例如在气相反应器中)、催化剂、外部给体(如果使用)的类型和量、组分之间的分流。

[0152] 上面方法能够成为获得如上面所限定的反应器制备的聚丙烯的非常可行的手段。

[0153] 所述电容器膜可以通过本领域中已知的常规拉伸方法制备。因此,制造根据本发明的电容器膜的方法包括使用本文所定义的聚丙烯和将其形成膜,优选通过本领域中已知的拉幅机(tenter)方法。

[0154] 拉幅机方法尤其是其中从缝型模头例如 T-模头熔融挤出本文所限定的聚丙烯并在冷却鼓上冷却而获得未拉伸片材的方法。例如用热金属辊预加热所述片材,然后在多个建立了圆周速度差异的辊之间按长度方向拉伸,然后用夹具夹持两个边缘并在烘箱中利用

拉幅机按横向拉伸该片材,得到双轴拉伸膜。所述拉伸片材在纵向拉伸期间的温度优选经控制使得在本文所限定的聚丙烯的熔点的温度范围内(-15 或 +5℃)。膜厚度基于横向拉伸的均匀性可以用这样的方法评价,其中在沿长度方向拉伸后遮蔽膜上的固定区域并通过测量在横向拉伸后所述遮蔽区域的间距测量实际的拉伸因子。

[0155] 随后,可以通过在空气、氮气、二氧化碳气或其任何混合物中在待金属化的表面上电晕放电来处理膜,以改进对待沉积的金属的粘合强度,并通过收卷机卷绕。

[0156] 可以在真空金属化器中放置所获得的膜,并使用凹槽辊涂布机等,优选用油涂覆该膜以形成适合于所关注目的的绝缘沟槽。然后,沉积适合于所关注目的的金属以达到预定的层电阻。另外,根据需要,经由梳形的沉积预防板进行金属化以沿膜的横向连续地改变电阻值。切开金属化膜,以成对制造两个金属化卷形物以便制造电容器器件。然后,卷绕该卷形物以形成器件并通过热压机使该器件变得平坦,继之在端部喷涂金属,连接引线,根据需要用绝缘油浸渍,并包装而制造电容器。此外,本发明涉及本文所限定的电容器膜在电容器中的用途。

[0157] 另外,本发明涉及包括至少一个包括本文所限定的电容器膜的层的电容器。另外,优选电容器包括金属层,尤其是通过上述方法获得的金属层。现通过下列实施例进一步详细地描述本发明。

具体实施方式

[0158] 实施例

[0159] 1. 定义 / 测量方法

[0160] 除非另有限定,下面术语和测定方法的定义适用于本发明上面的概述以及下面的实施例。

[0161] A. 五单元组浓度

[0162] 为了进行内消旋五单元组浓度分析(本文中也可称作五单元组浓度分析),按照 T Hayashi, Pentad concentration, R.Chujo 和 T.Asakura, Polymer 29 138-43(1988) 和 Chujo R 等人, Polymer 35339(1994) 进行归属分析(assignment analysis)。

[0163] B. 元素分析

[0164] 下面描述的元素分析用于测定主要源自催化剂的元素残余物的含量,特别是聚合物中的 Al、B 和 Si 残余物。所述 Al、B 和 Si 残余物可以呈任何形式,例如呈元素或离子形式,它们可以使用下面描述的 ICP 方法从聚丙烯回收和检测。该方法也可以用于测定聚合物的 Ti 含量。应该理解的是也可以使用将产生类似结果的其它已知的方法。

[0165] ICP- 光谱测定(电感耦合等离子体发射)

[0166] ICP- 仪器:测定 Al、B 和 Si 含量的仪器是 ICP Optima 2000DV, PSN 620785(供应商 Perkin Elmer Instruments, Belgium), 带有该仪器的软件。

[0167] 检测极限是 0.10ppm(Al)、0.10ppm(B)、0.10ppm(Si)。

[0168] 首先按已知的方式将聚合物样品烧成灰,然后溶于合适的酸性溶剂。对于校准曲线,将标准样品的稀释液溶于与该样品相同的溶剂并选择浓度以致样品的浓度将在标准校准曲线内。

[0169] ppm:是指每百万重量份的份数

[0170] 灰分含量 :根据 ISO 3451-1(1997) 标准测量灰分含量。

[0171] 计算的灰分、Al-、Si- 和 B- 含量 :

[0172] 灰分和上面列出的元素即 Al 和 / 或 Si 和 / 或 B, 也可以基于实施例中所例示的催化剂聚合活性由聚丙烯计算。这些值将给出来源于所述催化剂的所述残余物存在的上限。

[0173] 因此, 所述估计的催化剂残余物基于催化剂组成和聚合生产率, 聚合物中的催化剂残余物可以按照以下公式估算 :

[0174] 总催化剂残余物 [ppm] = $1 / \text{生产率} [\text{kg}_{\text{PP}} / \text{g}_{\text{催化剂}}] \times 100$

[0175] Al 残余物 [ppm] = $w_{\text{Al, 催化剂}} [\%] \times \text{总催化剂残余物} [\text{ppm}] / 100$

[0176] Zr 残余物 [ppm] = $w_{\text{Zr, 催化剂}} [\%] \times \text{总催化剂残余物} [\text{ppm}] / 100$

[0177] (类似的计算也适用于 B、Cl 和 Si 残余物)

[0178] 氯残余物含量 :按已知的方式使用 X 射线荧光 (XRF) 光谱测定由样品测量 Cl 残余物的含量。仪器是 X-ray Fluorescent PhilipsPW2400, PSN 620487, (供应商 :Philips, 比利时), 软件 X47。Cl 的检测极限是 1ppm。

[0179] C. 粒度分布

[0180] 在室温下用正庚烷作为介质经由 Coulter 粒度仪 LS 200 测量粒度分布。

[0181] D. NMR

[0182] NMR- 光谱测量 :

[0183] 聚丙烯的 ^{13}C -NMR 光谱在 Bruker 400MHz 光谱仪上在 130℃ 从溶解在 1,2,4- 三氯苯 / 苯-d6 (90/10w/w) 中的样品记录。为了进行五单元组分析, 按照文献 (T. Hayashi, Y. Inoue, R. **Ch ü j ö**, 和 T. Asakura, Polymer 29 138-43(1988) 和 Chujo R, et al, Polymer 35 339(1994)) 中描述的方法进行归属分析。

[0184] 所述 NMR 测量用于以本领域中熟知的方式测定 mmmm 五单元组浓度。

[0185] E. M_n , M_w , MWD

[0186] 使用具有在线粘度计的 Waters Alliance GPCV 2000 仪器通过尺寸排阻色谱 (SEC) 测定数均分子量 (M_n)、重均分子量 (M_w) 和分子量分布 (MWD)。烘箱温度是 140℃。三氯苯用作溶剂 (ISO 16014)。

[0187] F. 二甲苯可溶物 (XS)

[0188] 二甲苯可溶物 (XS, wt%) :按照已知的方法分析 :将 2.0g 聚合物在 135℃ 在搅拌下溶解在 250ml 对二甲苯中。在 30 ± 2 分钟后, 使该溶液在环境温度下冷却 15 分钟, 然后使之在 25 ± 0.5 ℃ 下沉降 30 分钟。在氮气流中将该溶液过滤和蒸发并在真空下在 90℃ 下干燥残余物直到达到恒重。

[0189] $\text{XS}\% = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$, 其中

[0190] m_0 = 初始的聚合物量 (g)

[0191] m_1 = 残余物的重量 (g)

[0192] v_0 = 初始的体积 (ml)

[0193] V_1 = 被分析的样品的体积 (ml)

[0194] G. 熔融温度

[0195] 用 Mettler TA820 差示扫描量热法 (DSC) 对 5-10mg 样品测量熔融温度 T_m 、结晶温度 T_c 和结晶度。在 30℃ 和 225℃ 之间在 10℃ /min 冷却和加热扫描期间获得结晶和熔融曲

线。作为吸热和放热的峰取得熔融和结晶温度。还根据 ISO 11357-3 通过 DSC 方法测量熔融和结晶焓 (H_m 和 H_c)。

[0196] H. 熔体流动速率

[0197] I. MFR_2 : 根据 ISO 1133 (230°C, 2.16kg 载荷) 测量。

[0198] J. 共聚单体含量

[0199] 用以 ^{13}C -NMR 校准的傅立叶变换红外光谱法 (FTIR) 测定。当测定聚丙烯中的乙烯含量时, 通过热压法制备样品的薄膜 (厚度约 250 μm)。用 Perkin Elmer FTIR 1600 光谱仪测定 $-CH_2-$ 吸收峰 (800-650 cm^{-1}) 的面积。通过由 ^{13}C -NMR 测定的乙烯含量数据校准所述方法。

[0200] K. 劲度

[0201] 劲度膜 TD (横向)、劲度膜 MD (纵向)、断裂伸长率 TD 和断裂伸长率 MD: 根据 ISO527-3 (十字头速度: 1mm/min) 测定它们。流延膜具有 100 μm 的厚度, 而拉伸膜的厚度在表 3 和 4 中指出。

[0202] L. 雾度和透明度:

[0203] 根据 ASTM D 1003-92 (厚度 100 μm) 测定雾度和透明度。

[0204] M. 特性粘度

[0205] 特性粘度: 根据 DIN ISO 1628/1, 1999 年 10 月 (在苯烷中, 在 135°C 下) 测量。

[0206] N. 孔隙率

[0207] 孔隙率: 根据 DIN 66135 测量。

[0208] O. 表面积

[0209] 表面积: 根据 ISO 9277 测量。

[0210] P. SIST

[0211] 逐步等温分离技术 (SIST): 在 Mettler TA820DSC 中对 3 ± 0.5 mg 样品在 200°C 和 105°C 之间的降低温度下进行 SIST 分析的等温结晶。

[0212] (i) 在 225°C 下熔融样品 5 分钟。

[0213] (ii) 然后以 80°C /min 冷却至 145°C

[0214] (iii) 在 145°C 保持 2 小时,

[0215] (iv) 然后以 80°C /min 冷却至 135°C

[0216] (v) 在 135°C 保持 2 小时,

[0217] (vi) 然后以 80°C /min 冷却至 125°C

[0218] (vii) 在 125°C 保持 2 小时,

[0219] (viii) 然后以 80°C /min 冷却至 115°C

[0220] (ix) 在 115°C 保持 2 小时,

[0221] (x) 然后以 80°C /min 冷却至 105°C

[0222] (xi) 在 105°C 保持 2 小时。

[0223] 在最后一步之后, 将样品冷却至环境温度, 并以 10°C /min 的加热速率将该冷却的样品加热至 200°C 获得熔融曲线。所有测量在氮气气氛中进行。

[0224] 熔融焓作为温度的函数被记录并且通过测量在如对于实施例 E1 在表 6-8 中所示的温度间隔内熔融的级分的熔融焓进行评价。

[0225] 以这种方式结晶的材料的熔融曲线可以用于按照 Thomson-Gibbs 方程（方程 1）计算片晶厚度分布。

$$[0226] \quad T_m = T_0 \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_0 \cdot L} \right) \quad (1)$$

[0227] 其中 $T_0 = 457\text{K}$, $\Delta H_0 = 184 \times 10^6 \text{J/m}^3$, $\sigma = 0,049.6 \text{J/m}^2$, 和 L 是片晶厚度。

[0228] Q. 电击穿强度 (EB63%)

[0229] 它按照标准 IEC 60243- 部分 1(1988) 测定。

[0230] 所述方法描述了在压塑板上测定绝缘材料的电击穿强度的方法。

[0231] 定义：

$$[0232] \quad E_b : E_b = \frac{U_b}{d}$$

[0233] 发生击穿时测试样品中的电场强度。在均匀的板和膜中, 这对应于电击穿强度除以所述板 / 膜的厚度 (d), 单位: 千伏 / 毫米 (kV/mm)。

[0234] 在 50Hz 下在高压室内使用金属杆作电极测定电击穿强度, 如 IEC60243-1 (4. 1. 2) 中所述。在所述膜 / 板上以 2 千伏 / 秒的速度升高电压直到发生击穿。

[0235] 3. 实施例

[0236] 本发明实施例 1 (E1)

[0237] 催化剂制备

[0238] 如 WO 03/051934 的实施例 5 中所述制备催化剂, 其中 Al 和 Zr 之比与所述实施例中给出的一样 ($\text{Al/Zr} = 250$)。

[0239] 催化剂特征：

[0240] 经由上述方法分析 Al 和 Zr 含量为 36. 27wt% Al 和 0. 42wt% Zr。平均颗粒直径（经由 Coulter 粒度仪分析）是 $20 \mu\text{m}$, 粒度分布在图 3 中示出。

[0241] 聚合

[0242] 将 5 升不锈钢反应器用于丙烯聚合。将 1100g 液体丙烯 (Borealis 聚合级) 供给反应器。供给作为清除剂的 0. 2ml 三乙基铝 (100%, 从 Crompton 购买) 和 15mmol 作为链转移剂的氢气 (质量 6. 0, 由 Åga 供应)。反应器温度设置到 30°C 。采用氮气过压将 29. 1mg 催化剂冲入反应器。在大约 14 分钟的时期内将反应器加热至 70°C 。在 70°C 下继续聚合 50 分钟, 然后冲出丙烯, 供给 5mmol 氢气并通过供给 (气态) 丙烯将反应器压力增加到 20 巴。在气相中继续聚合 144 分钟, 然后闪蒸反应器, 干燥聚合物并称重。聚合物产量称重为 901g, 这等于 $31\text{kg}_{\text{pp}}/\text{g}_{\text{催化剂}}$ 的生产率。将 1000ppm 商业稳定剂 Irganox B 215 (FF) (Ciba) 添加到该粉末中。采用 Prism TSE 16 实验室捏合机在 250rpm 下在 $220\text{--}230^\circ\text{C}$ 的温度下熔融配混该粉末。

[0243] 本发明实施例 2 (E2)

[0244] 使用 I1 中使用的催化剂。

[0245] 将 5 升不锈钢反应器用于丙烯聚合。将 1100g 液体丙烯 (Borealis 聚合级) 供给反应器。供给作为清除剂的 0. 5ml 三乙基铝 (100%, 从 Crompton 购买) 和 50mmol 作为链转移剂的氢气 (质量 6. 0, 由 Åga 供应)。反应器温度设置到 30°C 。采用氮气过压将 19. 9mg

催化剂冲入反应器。在大约 14 分钟的时期内将反应器加热至 70℃。在 70℃下继续聚合 40 分钟,然后冲出丙烯,通过供给(气态)丙烯将反应器压力增加到 20 巴。在气相中继续聚合 273 分钟,然后闪蒸反应器,干燥聚合物并称重。

[0246] 聚合物产量称重为 871g,这等于 $44\text{kg}_{\text{pp}}/\text{g}_{\text{催化剂}}$ 的生产率。将 1000ppm 商业稳定剂 Irganox B 215(FF)(Ciba)添加到该粉末中。采用 Prism TSE 16 实验室捏合机在 250rpm 下在 220–230℃的温度下熔融配混该粉末。

[0247] 本发明实施例 3(E3)

[0248] 将 5 升不锈钢反应器用于丙烯聚合。将 1100g 液体丙烯(Borealis 聚合级)供给反应器。供给作为清除剂的 0.1ml 三乙基铝(100%,从 Crompton 购买)和 30mmol 作为链转移剂的氢气(质量 6.0,由 Åga 供应)。反应器温度设置到 30℃。采用氮气过压将 21.8mg 催化剂冲入反应器。在大约 14 分钟的时期内将反应器加热至 70℃。在 70℃下继续聚合 30 分钟,然后冲出丙烯,随后通过供给(气态)丙烯将反应器压力增加到 20 巴。在气相中继续聚合 256 分钟,然后闪蒸反应器,干燥聚合物并称重。聚合物产量称重为 953g,这等于 $43.72\text{kg}_{\text{pp}}/\text{g}_{\text{催化剂}}$ 的生产率。将 1000ppm 商业稳定剂 Irganox B 215(FF)(Ciba)添加到该粉末中。采用 Prism TSE16 实验室捏合机在 250rpm 下在 220–230℃的温度下熔融配混该粉末。

[0249] 对比实施例 1(CE1)

[0250] 使用 Borealis 的商业聚丙烯均聚物。

[0251] 对比实施例 2(CE2)

[0252] 使用 Borealis 的商业聚丙烯均聚物。

[0253] 在表 1、2 和 3 中总结了样品 CE1、CE2、E1 和 E2 的性能。

[0254]

表1: 根据本发明和对比实施例的聚丙烯的性能

	单位	CE 1	CE 2	E 1	E 2	E 3
灰分	ppm	15	13	85	n. a.	74
rac	%			98	98	98
MFR	g/10'	2.1	2.1	2	5.3	1.1
Mw	g/mol	412000	584000	453000	405000	207000
Mw/Mn	–	9.9	8.1	2.8	5.3	4.5
XS	wt %	1.2	3.5	0.85	0.66	0.70
mmmm	–			0.95	0.95	0.95
Tm	℃	162	162	150.6	150.8	150.9
Hm	J/g	107	100	99.5	100.1	98.7
Tc	℃	115	113	111.9	111.2	105.9
Hc	J/g	101	94	74.6	92.8	90.5

[0255]

表2: 流延膜的制备和流延膜的用OCS设备的表征,
厚度恒定在90-110 μm .

	单位	CE1	CE2	E1	E2	E 3
劲度, 膜 TD	MPa	960	756	1011	n. a.	710
劲度, 膜 MD	MPa	954	752	1059	n. a.	716
断裂伸长率 TD	%	789	792	700	n. a.	601
断裂伸长率 MD	%	733	714	691	n. a.	723
透明度	%	94	94	94	n. a.	94
雾度	%	24.2	19.9	7.8	n. a.	3

[0256]

表3: BOPP膜的制备和VTT Tampere表征, 4 × 4取向

代码	单位	CE1	CE2	E1	E2	E3
EB63 %	kV/mm	210	224	291	388	431
90 % 置信下限:	kV/mm	197	203	267	349	383
90 % 置信上限:	kV/mm	223	244	311	425	480
β	无	10.4	6.9	8.3	6.5	
应力 MD4	MPa	4.3	3.8	3.6	2.7	ca. 4
应力 TD4	MPa	3.4	3.1	3.0	2.5	ca. 4
劲度, 膜 4 × 4MD	MPa	3003	3138	2550	2020	2105
劲度, 膜 4 × 4TD	MPa	2943	2691	2824	2554	1835
断裂伸长率, 膜 4 × 4MD	%	52	53	80	62	72
断裂伸长率, 膜 4 × 4TD	%	50	60	34	41	54
Tm 起始, 膜 4x4	℃	141	136	137	n. a.	148
Tm, 膜 (第一次熔融 4 × 4)	℃	156	158	154	157	158
Hm, 膜 (第一次熔融 4 × 4)	J/g	56	66	70	92	80
Tc, 膜 4x4	℃	111	112	112	114	108
Hc, 膜 4x4	J/g	80	78	77	90	96
Tm, 膜 (第二次熔融 4 × 4)	℃	167	165	156	154	153
Hm, 膜 (第二次熔融 4 × 4)	J/g	74	73	69	89	96
膜厚度	μm	30	30	30	30	30

[0257] T

[0258]

表4: BOPP膜的制备和VTT Tampere表征, 5×5取向

代码	单位	E 2	E 3
EB63 %	kV/mm	638	582
90 % 置信下限:	kV/mm	563	579
90 % 置信上限:	kV/mm	707	585
β	无	5.6	
应力 MD5	MPa	3.5	ca. 4
应力 TD5	MPa	3.4	ca. 4
劲度, 膜 5×SMD	MPa	2271	2055
劲度, 膜 5×STD	MPa	2445	2464
断裂伸长率, 膜 5×SMD	%	39	38
断裂伸长率, 膜 5×STD	%	19	18
T _m 起始, 膜 5x5	℃	n. a.	142
T _m , 膜 (第一次熔融 5x5)	℃	152	154
H _m , 膜 (第一次熔融 5x5)	J/g	83	56
T _c , 膜 5x5	℃	109	109
H _c , 膜 5x5	J/g	95	95
T _m , 膜 (第二次融融 5x5)	℃	153	151
H _m , 膜 (第二次融融 5x5)	J/g	100	93
膜厚度	μm	30	30

[0259] 如下制备双轴取向膜:

[0260] 在双轴拉伸设备Bruckner Karo IV中, 卡持膜样品并以恒定拉伸速度沿两个方向(纵向和横向)延伸。在沿纵向拉伸期间样品的长度增加并且沿纵向的拉伸比由当前长度与原始样品长度的比例计算。随后, 沿横向拉伸样品, 此时样品的宽度增加。因此, 拉伸比由样品当前宽度与样品原始宽度计算。在表5中, 通过逐步等温分离技术(SIST)测定样品的结晶行为。

[0261]

表5: 逐步等温分离技术 (SIST)-I的结果

峰ID	范围 [°C]	E1 Hm [J/g]	E3 Hm [J/g]	CE1 Hm [J/g]	CE2 Hm [J/g]
1	<110	6.0	6.6	0.6	1.0
2	110-120	3.8	3.6	1.0	1.4
3	120-130	4.8	6.7	2.0	2.6
4	130-140	11.4	19.1	3.9	4.8
5	140-150	27.5	35.0	10.6	12.8
6	150-160	29.2	34.1*	25.4	32.1
7	160-170	16.9		50.7	56.6
8	>170	0.1		37.5	14.3

Hm = 熔融焓

* > 150 °C

[0262]]

[0263]

表6: 逐步等温分离技术 (SIST)-II的结果

T _{起点}	T _{终点}	E 1 Hm [J/g]	E 3 Hm [J/g]	CE 1 Hm [J/g]	CE 2 Hm [J/g]
0	110	6	6.6	0.6	1
110	120	3.8	3.6	1	1.4
120	130	4.8	6.7	2	2.6
130	140	11.4	19.1	3.9	4.8
140	150	27.5	35	10.6	12.8
150	160	29.2	34.1	25.4	32.1
160	170	16.9		50.7	56.6
170		0.1		37.5	14.3
		99.7	105.1	131.7	125.6

[0264]

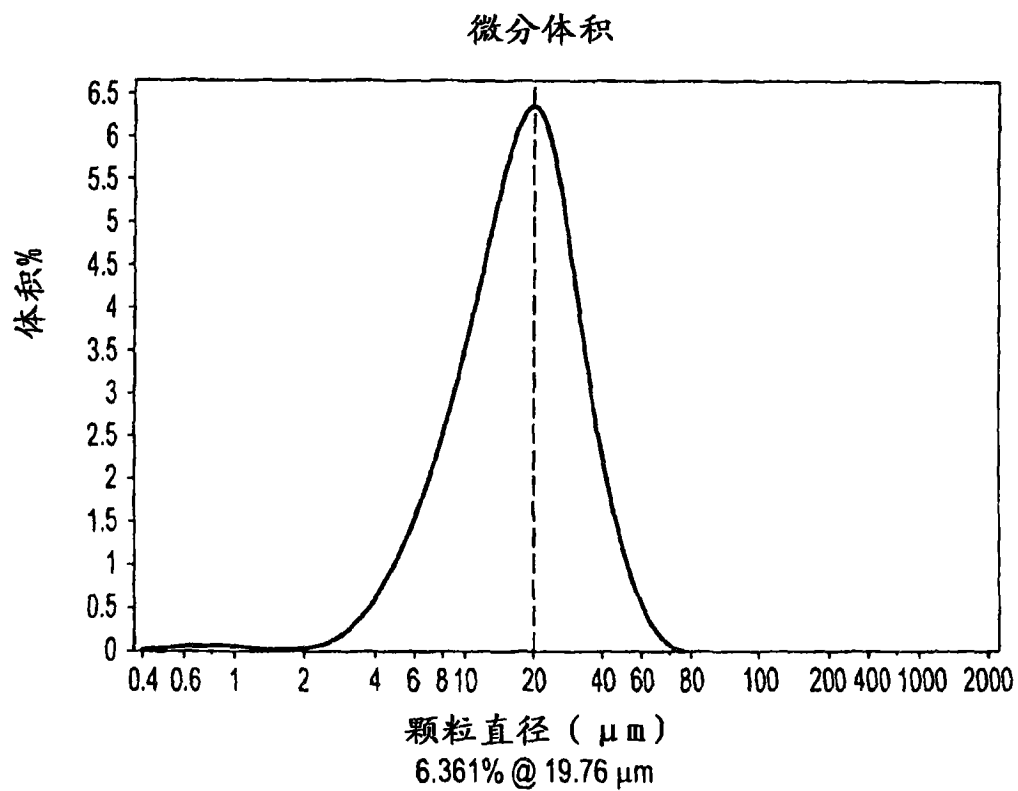
表7: 逐步等温分离技术(SIST)-III的结果

L _{起点} m	L _{终点} m	分数 (wt %)			
		E 1	E 3	CE 1	CE 2
0	3.30E-09	6.0 %	6.3 %	0.5 %	0.8 %
3.30E-09	3.81E-09	3.8 %	3.4 %	0.8 %	1.1 %
3.81E-09	4.52E-09	4.8 %	6.4 %	1.5 %	2.1 %
4.52E-09	5.55E-09	11.4 %	18.2 %	3.0 %	3.8 %
5.55E-09	7.19E-09	27.6 %	33.3 %	8.0 %	10.2 %
7.19E-09	1.02E-08	29.3 %	32.4 %	19.3 %	25.6 %
1.02E-08	1.76E-08	17.0 %	0.0 %	38.5 %	45.1 %
1.76E-08		0.1 %	0.0 %	28.5 %	11.4 %
		100.0 %	100.0 %	100.0 %	100.0 %

[0265]

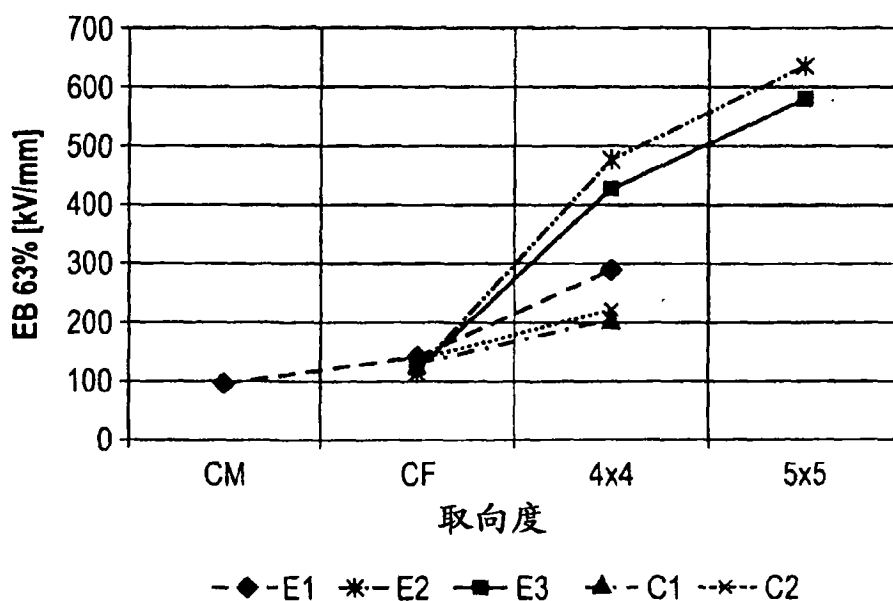
表8: 逐步等温分离技术(SIST)-IV的结果

Label	E 1	E 3	CE 1	CE 2
<3.3nm	6 %	6 %	0 %	1 %
3.3nm-3.81nm	4 %	3 %	1 %	1 %
3.81nm-4.52nm	5 %	6 %	2 %	2 %
4.52nm-5.55nm	11 %	18 %	3 %	4 %
5.55nm-7.19nm	28 %	33 %	8 %	10 %
7.19nm-10.21nm	29 %	32 %	19 %	26 %
10.21nm-17.57nm	17 %	0 %	38 %	45 %
>17.57nm	0 %	0 %	28 %	11 %



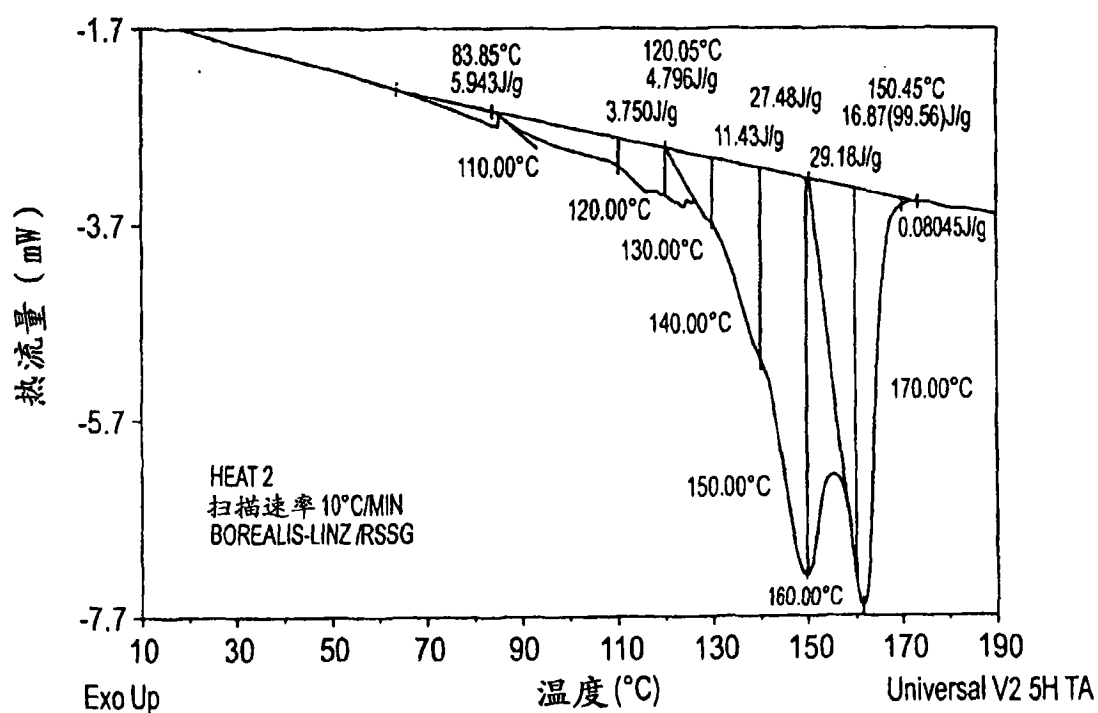
经由Coulter粒度仪的催化剂粒度分布

图 1



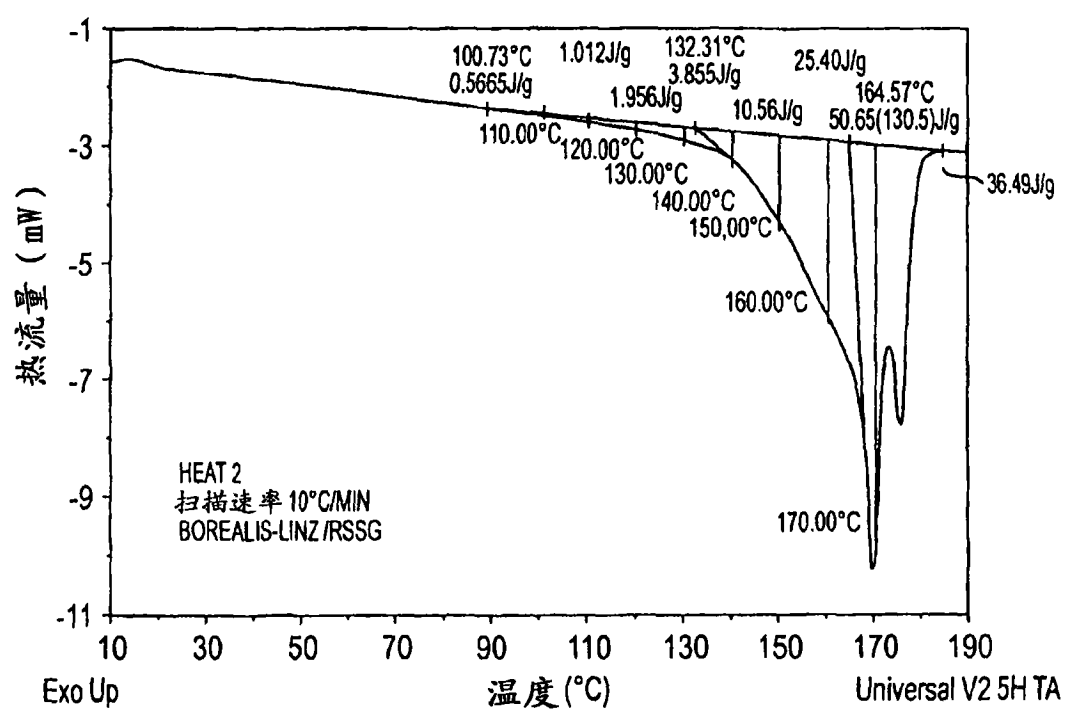
不同取向试样的电击穿强度
 (CM...压塑, CF...流延膜, 4x4...BOPP
 具有4xMD拉伸和4xTD拉伸, 5x5...BOPP 5x5拉伸)

图 2



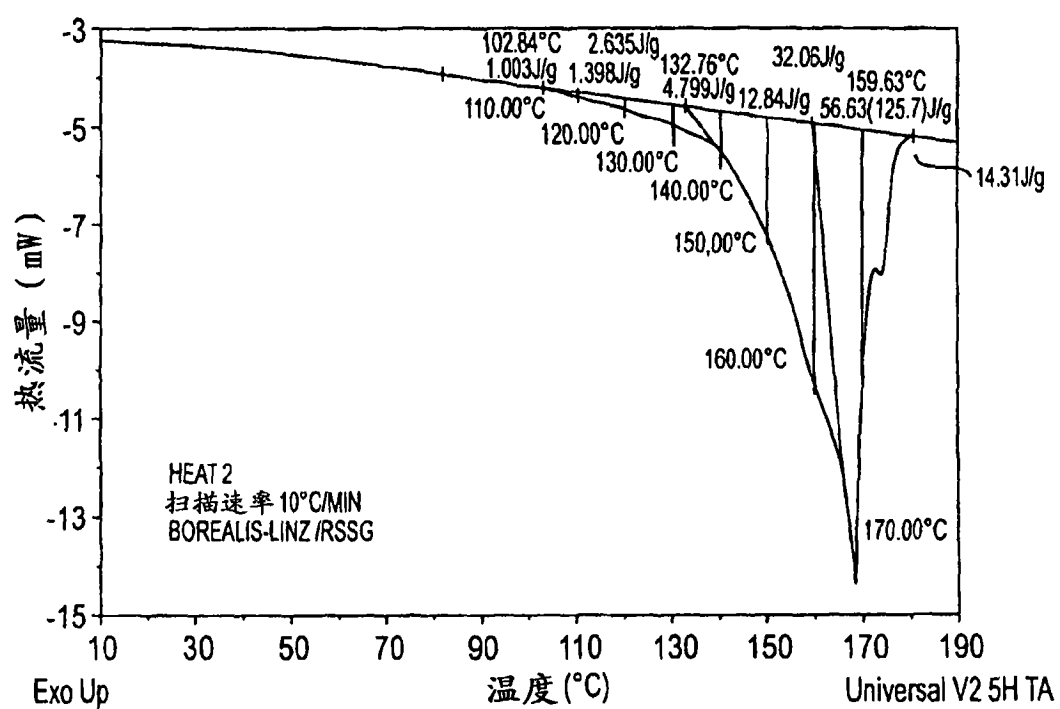
SIST曲线E1 (6.76mg样品)

图 3



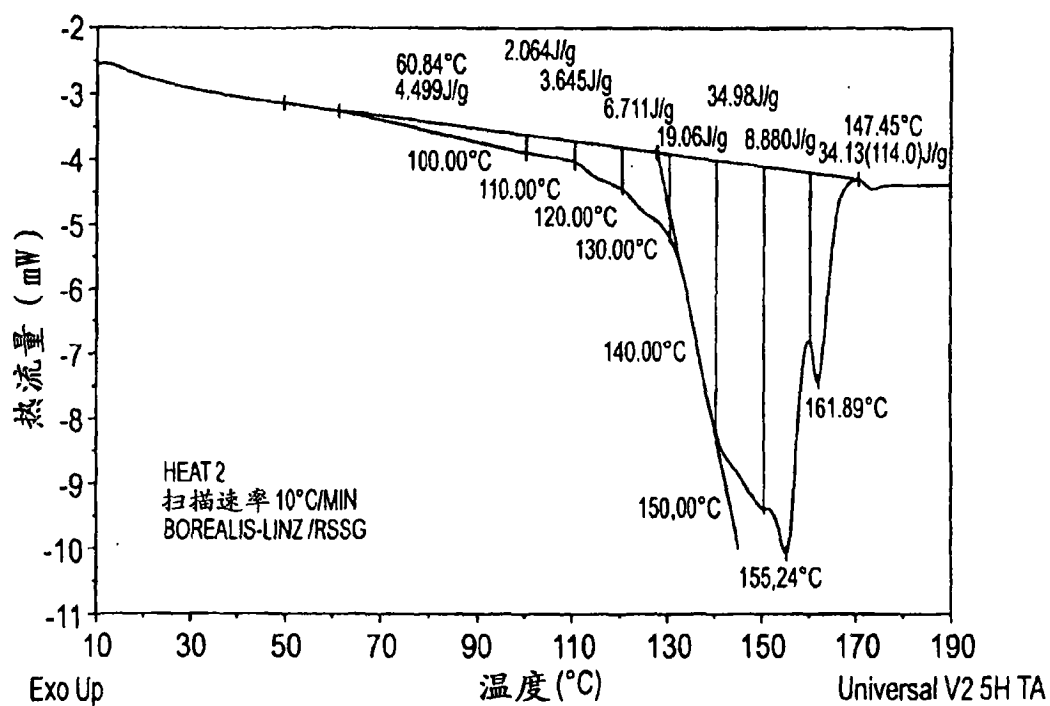
SIST曲线CE1 (5.21mg样品)

图 4



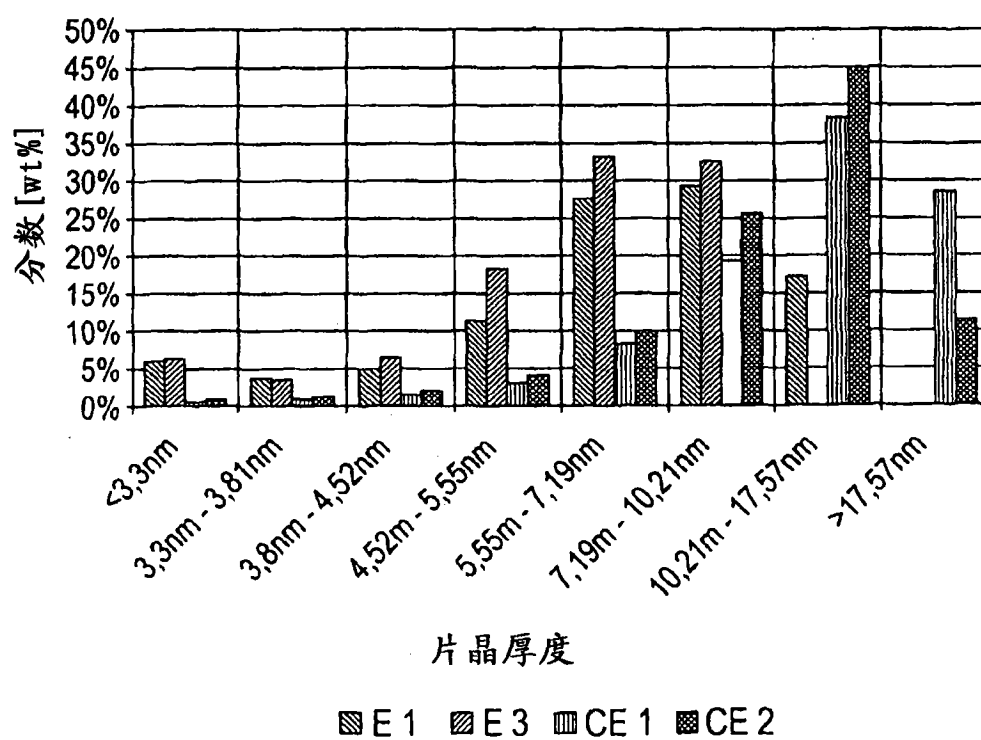
SIST曲线CE2 (7.27mg样品)

图 5



SIST曲线E3 (8.27mg样品)

图 6



片晶厚度分布

图 7