



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 259**

51 Int. Cl.:
H01G 4/18 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99971144 .3**
86 Fecha de presentación : **26.10.1999**
87 Número de publicación de la solicitud: **1141982**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.10.2001**

54 Título: **Película de aislamiento eléctrico biaxialmente orientada con contracción mejorada a temperaturas elevadas.**

30 Prioridad: **28.10.1998 DE 198 49 678**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2008

73 Titular/es: **Treofan Germany GmbH & Co. KG.**
Bergstrasse
66539 Neunkirchen, DE

72 Inventor/es: **Kochem, Karl-Heinz y**
Müller-Nagel, Kerstin

74 Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

ES 2 301 259 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 301 259 T3

DESCRIPCIÓN

Película de aislamiento eléctrico biaxialmente orientada con contracción mejorada a temperaturas elevadas.

5 La invención se refiere a una película de polipropileno que tiene propiedades mejoradas para ser utilizada como película de aislamiento eléctrico en condensadores.

10 El documento EP-A-0645426 describe una película de polipropileno biaxialmente orientada cuyo contenido de n-heptano-insoluble tiene un índice de isotacticidad en cadena, medido con espectroscopia de ^{13}C -RMN, por lo menos del 95%. La capa de base esencialmente no comprende resina. El módulo de elasticidad de la película en la dirección longitudinal es mayor de 2500 N/mm². El módulo de elasticidad de la película en la dirección transversal es mayor de 4000 N/mm². De acuerdo con el objetivo del documento EP-A-0645426, estas películas de polipropileno deben tener una contracción residual reducida. La descripción no contiene información sobre los valores de contracción.

15 El documento EP-A-776 S26 describe una película biaxialmente orientada para su uso en condensadores, que tiene una contracción total de 1-4% en las direcciones longitudinal y transversal a 120°C. La película consiste en un polipropileno sumamente isotáctico y tiene una isotacticidad de 98-99,5% y una fracción péntada isotáctica de >99%. No se proporciona información sobre el comportamiento de contracción de la película a temperaturas superiores a 120°C. En la película de polipropileno biaxialmente orientada conocida a partir de EP-A-775779, la porción soluble de n-heptano del polipropileno permanece debajo del 1%.

20 El documento WO 97/05634 describe un condensador cuya dieléctrica consiste en una película de polipropileno que tiene un módulo de elasticidad mayor de 1500 MPa, un punto de fusión por encima de 110°C y un punto de ablandamiento Vicat por encima de 150°C. La película tiene, entre otros, un comportamiento de contracción mejorado en la dirección longitudinal entre 100°C y 150°C. No se describe el comportamiento de contracción en la dirección transversal.

25 El objetivo de la presente invención es proporcionar una película de polipropileno biaxialmente orientada asequible que contribuya en la mejora de las propiedades de uso de los condensadores producidos con la misma. En particular, la mejora en los factores de disipación eléctrica y la resistencia al calor de los condensadores son necesidades constantes en los círculos profesionales.

30 Para la producción de condensadores de película, las películas generalmente se metalizan primero y después se embobinan. La metalización de la película incluye una carga de temperatura que la película tiene que soportar, es decir no debe haber cambios dimensionales de la película debido a la contracción durante la metalización.

35 Por lo tanto, la película se somete frecuentemente a temperaturas elevadas tanto durante el tratamiento en la bobina metalizada como durante su uso como condensador. Se ha descubierto que, en particular en el caso de los denominados condensadores de potencia, pueden presentarse temperaturas extremas en regiones locales, denominadas temperaturas de punto caliente, debido a las corrientes de flujo o a los procedimientos de descarga entre las capas de la película. De acuerdo con estudios disponibles, se alcanzan en estos lugares temperaturas significativamente superiores desde 120°C hasta 140°C.

40 Por las razones anteriormente mencionadas, la resistencia al calor de la película es de particular importancia cuando se utiliza en condensadores. En particular, la película deberá tener la menor contracción posible debido a las temperaturas elevadas bajo las cargas determinadas, mientras que al mismo tiempo no se debe afectar negativamente sobre otras propiedades ventajosas.

45 Después de la producción de la bobina, sus caras frontales son pulverizadas con un vaporizador de metal, generalmente zinc, para asegurar un buen contacto entre las capas de película metalizada y los cables de contacto que se van a juntar. La presente invención se basa en la asunción de que las contracciones surgidas de la carga de temperatura durante el uso del condensador deterioran este contacto entre el cable y la película metalizada. El resultado es factores de disipación deteriorados y desviación de capacitancia.

50 En particular, en el caso de cambios repentinos en la temperatura, existe el riesgo de que se interrumpa el contacto debido a los cambios de dimensión de la bobina causados por la contracción. Esto provoca un incremento adicional del factor de disipación eléctrica ($\tan \delta$); el condensador se sobrecalienta de forma más rápida, lo cual, en casos extremos puede originar el fallo total del condensador. Se ha descubierto que las propiedades de servicio del condensador están íntimamente correlacionadas con la resistencia al calor de la película a temperaturas elevadas. Particularmente, el factor de disipación eléctrica de los condensadores se mejora mediante la contracción reducida de la película a temperaturas elevadas.

55 En relación con la presente invención, se ha descubierto que la contracción longitudinal y la transversal de la película deben ser consideradas por separado. Además de la contracción longitudinal reducida de la película, en particular se otorga una importancia incluso mayor a la contracción transversal, de modo que no sólo influyen los valores absolutos de la contracción, sino también la dependencia de temperatura relativa de la contracción transversal en el intervalo de 120-140°C. Sorprendentemente, los condensadores muestran una resistencia al calor mejorada del factor de disipa-

ES 2 301 259 T3

ción así como una desviación de capacitancia mejorada si la contracción transversal en dicha escala de temperatura tiene un incremento particularmente bajo temperatura elevadas en el intervalo de temperatura en cuestión.

5 Este objetivo presentado anteriormente se logra de acuerdo con la invención mediante una película de polipropileno biaxialmente orientada con las características distintivas de la Reivindicación 1, por medio de la cual la contracción de la película a temperaturas elevadas es baja y la curva de contracción transversal es más plana al mismo tiempo que los factores de disipación, en particular después del almacenamiento, son más reducidos.

10 De acuerdo con la invención, la película puede ser de una sola capa, en cuyo caso consiste solamente en la capa de base que se describe a continuación. En una realización preferida, la película tiene una capa base en al menos una capa superior, o en las dos si fuera necesario.

15 La capa base de la película generalmente comprende por lo menos 95% en peso, preferiblemente de 99 a 100% en peso, en relación en cada caso a la capa base, de un homopolímero de propileno sumamente isotáctico y que se describe a continuación.

20 Este homopolímero de propileno comprende por lo menos de 98 a 100% en peso, en particular de 99 a 100% en peso, de propileno. El contenido comonomero correspondiente, si es que está presente, comprende como máximo un 2% en peso o en particular de 0 a 1% en peso de etileno. Los datos en % en peso se refieren en cada caso al homopolímero de propileno.

25 El homopolímero de propileno de la capa base tiene un punto de fusión de 160 a 170°C, preferiblemente de 162 a >167°C, y un índice de flujo de fusión (medida de acuerdo con DIN 53 735 a una carga de 21,6 N y 230°C) de 0,5 a 10 g/10 min, preferiblemente de 0,7 a 3,5 g/10 min. El contenido de n-heptano-soluble del polímero es generalmente de 1 a 3% en peso, preferiblemente de 1 a 2% en peso, en base al polímero de partida, correspondiente a un contenido isotáctico de 97 a 99%, preferiblemente de 98 a 99%. El índice de isotacticidad en cadena (método de tríada) del homopolímero de propileno, determinado por espectroscopia de ¹³C-RMN, es por lo menos de 95 a 99%, preferiblemente de 95,5 a 98%. Las fracciones péntadas isotácticas, que de la misma forma son determinadas con el espectro de ¹³C-RMN del polímero, están en el intervalo de 85 a 95%, preferiblemente de 87 a 92%. La 30 distribución de peso molecular (determinada por GPC) del homopolímero de propileno, expresado como la relación del peso molecular promedio en peso Mw al peso molecular promedio en número Mn, es generalmente de 2 a 8, preferiblemente de 4 a 7. El peso molecular promedio Mw (peso promedio), determinado por GPC, está en el intervalo de 200.000 a 500.000, preferiblemente de 250.000 a 400.000.

35 Con respecto al objetivo que se persigue con la película de acuerdo con la invención, como una película para condensador, el homopolímero de propileno deberá tener un contenido de cenizas de <35 ppm, preferiblemente de 10 a 30 ppm, y un contenido máximo de cloro de 5 ppm.

40 El comportamiento de contracción de una película es determinado por diversos factores. Factores cruciales para la contracción son las materias primas utilizadas, los procedimientos de producción y el grosor de la película. Básicamente, las películas más delgadas tienden hacia una contracción más alta, tanto en la dirección longitudinal como transversal, lo cual está conectado con el diferente grado de orientación de las cadenas moleculares en películas muy delgadas. Este efecto es más pronunciado cuanto más alta sea la carga de temperatura, es decir, en películas muy 45 finas, la contracción, en particular la contracción transversal, se incrementa ante temperaturas elevadas en mayor grado que en el caso de películas más gruesas. Además, el procedimiento de producción también tiene una influencia significativa. Por lo tanto, los efectos de varias medidas en la contracción se pueden comparar solamente si las condiciones de procesamiento, en particular los factores de estiramiento y las temperaturas de estiramiento, permanecen sustancialmente sin cambios durante la producción.

50 Como parte de la presente invención, se ha descubierto que utilizando el homopolímero de propileno sumamente isotáctico descrito anteriormente para la producción de la película, se mejoran de manera significativa las propiedades de contracción deseada. Comparado con las películas conocidas elaboradas con polipropileno sumamente isotáctico, las películas de acuerdo con la invención elaboradas con polipropileno sumamente isotáctico descritas anteriormente, muestran un comportamiento de contracción mejorado de manera significativa, que concentra en una sola vez una 55 contracción longitudinal reducida y simultáneamente una curva de contracción significativamente más plana (dependiente de la temperatura) para la contracción transversal.

60 Como consecuencia de la dependencia de las propiedades de contracción en el grosor de película, se tienen que considerar individualmente los efectos para intervalos de diferentes espesores. Con este fin, dentro del alcance de la presente invención se hace una distinción entre tres grupos:

Intervalo I: grosor de película 3 - < 4,5 μm

Intervalo II: grosor de película 4,5 - 12 μm

65 Intervalo III: grosor de película >12 μm - 20 μm

ES 2 301 259 T3

Intervalo I

Debido al uso de polipropileno sumamente isotáctico de acuerdo con la invención, las películas de $<4,5 \mu\text{m}$ tienen una contracción en la dirección longitudinal de un máximo de 5,5% a 120°C o un máximo de 8% a 140°C, preferiblemente en el intervalo de 2 a 4,5% a 120°C, o de 4 a 7% a 140°C, y una contracción en la dirección transversal de un máximo de 2% a 120°C o 6,5% a 140°C, preferiblemente en el intervalo de $\leq 1,5\%$ a 120°C o de 2 a 5,5% a 140°C.

Intervalo II

Debido al uso del polipropileno sumamente isotáctico de acuerdo con la invención, las películas de $4,5 - 12 \mu\text{m}$ tienen una contracción en la dirección longitudinal de un máximo de 4,5% a 120°C, o un máximo de 6,5% a 140°C, preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 4% a 120°C o de 3,5 a 6% a 140°C, y una contracción en la dirección transversal de un máximo de 1,5% a 120°C o 5,5% a 140°C, preferiblemente en el intervalo de $\leq 1,2\%$ a 120°C o de 1,5 a 4,5% a 140°C.

Intervalo III

Debido al uso del polipropileno sumamente isotáctico de acuerdo con la invención, las películas de $>12 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$ tienen una contracción en la dirección longitudinal de un máximo de 4,0% a 120°C o un máximo de 5,5% a 140°C, preferiblemente en el intervalo de 1 a 3,5% a 120°C o de 3 a 5% a 140°C, y una contracción en la dirección transversal de un máximo de 1,5% a 120°C o 4,5% a 140°C, preferiblemente en el intervalo de $\leq 1,0\%$ a 120°C o de 1 a 4% a 140°C.

Un criterio adicional que se debe satisfacer de acuerdo con la invención, además de los valores máximos para la contracción longitudinal y transversal, es la diferencia en los valores de contracción transversal a 140 y 120°C, caracterizado por una curva de contracción transversal más plana. Estas diferencias, como los valores de contracción por sí mismos, se deberán considerar de manera diferente dependiendo del grosor de película:

Intervalo I: Δ contracción transversal a 140°C - contracción transversal a 120°C = $< 3,5\%$.

Intervalo II: Δ contracción transversal a 140°C - contracción transversal a 120°C = $< 3,0\%$.

Intervalo III: Δ contracción transversal a 140°C - contracción transversal a 120°C = $< 2,5\%$.

La capa base de la película de acuerdo con la invención generalmente comprende neutralizadores y estabilizadores en cantidades efectivas en cada caso. Por lo general, en el sector de películas de empaquetado no se agregan aditivos convencionales tales como agentes antibloqueo, antiestáticos, lubricantes y pigmentos, con respecto al uso como película para condensador.

Los enlaces convencionales para etileno, propileno y otros polímeros de α -olefina con efectos estabilizadores se pueden emplear como estabilizadores. La cantidad en la cual se agregan es de 0,05 a 2% en peso. Son particularmente adecuados los estabilizadores fenólicos o fosfóricos, estearatos de álcali/alcalinotérreos y/o carbonatos de álcali/alcalinotérreos. Los estabilizadores fenólicos o fosfóricos se prefieren en una cantidad de 0,05 a 0,6% en peso, en particular de 0,1 a 0,5% en peso, y con una masa molar mayor de 500 g/mol. Son particularmente ventajosos el pentaeritritil tetrakis-3(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato o el 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)benceno.

Los neutralizadores preferiblemente son dihidrotalcita, estearato de calcio y/o carbonato de calcio con un tamaño de partícula medio de como máximo $0,7 \mu\text{m}$, un tamaño de partícula absoluto menor de $10 \mu\text{m}$ y un área de superficie específica por lo menos de $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Se agregan generalmente los neutralizadores en una cantidad de 0,001 a 0,5% en peso, preferiblemente entre 0,005 y 0,1% en peso. Los datos en % en peso son en cada caso en base al peso de la capa base.

La película de polipropileno de acuerdo con la invención comprende, según se requiera, capas superiores de polipropileno con uno o dos lados, que generalmente comprenden por lo menos 95% en peso, preferiblemente de 99 a 100% en peso, cada una en relación a la capa superior de un homopolímero de propileno como se describe a continuación.

El homopolímero de propileno comprende por lo menos de 98 a 100%, en peso en particular de 99 a 100% en peso, de propileno. El correspondiente contenido de comonomeros de por lo menos 2% en peso o de 0 a 1% en peso generalmente consiste, si está presente, en etileno. Los datos en % en peso se relacionan en cada caso con el homopolímero de propileno. El homopolímero de propileno empleado en la capa superior tiene un punto de fusión de 140°C o superior, preferiblemente de 150 a 170°C, y se da preferencia al homopropileno isotáctico que tiene un contenido n-heptano-soluble de 5% en peso o menor, en relación al homopolipropileno isotáctico. El homopolímero generalmente tiene un índice de flujo de fusión de 1,0 a 10 g/10 min, preferiblemente de 1,5 a 5 g/10 min. Si se desea, la capa superior comprende el homopolímero de propileno sumamente isotáctico descrito anteriormente para la capa base.

ES 2 301 259 T3

Si se desea, los neutralizadores y/o estabilizadores descritos anteriormente para la capa base se pueden agregar a la(s) capa(s) superior(es). En una realización preferida, las capas superiores de igual forma no contienen aditivos convencionales, tales como agentes antibloqueo, antiestáticos, lubricantes y pigmentos, en cuanto a su uso como película para condensador.

5

El grosor de la capa superior es mayor de $0,1 \mu\text{m}$ y preferiblemente está en el intervalo de $0,3$ a $3 \mu\text{m}$, en particular de $0,4$ a $1,5 \mu\text{m}$, en donde las capas superiores de ambos lados pueden tener espesores idénticos o diferentes.

El grosor total de la película de polipropileno de acuerdo con la invención puede variar dentro de límites amplios y depende del uso deseado. Es preferible de 1 a $20 \mu\text{m}$, con preferencia de $3,5$ a $15 \mu\text{m}$, en donde la capa base constituye aproximadamente del 40 al 100% del grosor total de la película.

10

La invención además se refiere a un procedimiento para la producción de la película de polipropileno de acuerdo con la invención mediante uno de los procedimientos de coextrusión conocidos que se define por las características distintivas de la reivindicación 13.

15

Dentro del alcance de este procedimiento la capa o el(los) material(es) fundido(s) correspondiente(s) a las capas individuales de la película se coextruye(n) por medio de una tobera plana, liberando la capa o la película resultante en uno o más rodillos para solidificación, subsecuentemente estirando biaxialmente (orientando) la película, y sellando con calor, y, si se desea, tratando con flama o corona la película estirada biaxialmente en la(s) capa(s) de superficie que se pretende someter a metalización.

20

El estiramiento biaxial (orientación) se lleva a cabo generalmente en forma sucesiva, dándose preferencia al estiramiento biaxial sucesivo en donde el estiramiento se lleva a cabo primero longitudinalmente (en la dirección de la máquina) y después transversalmente (perpendicular a la dirección de la máquina). También es posible básicamente el estiramiento simultáneo en las direcciones longitudinal y transversal.

25

Primeramente, como es usual en los procedimientos de extrusión, el polímero o la mezcla de polímeros de las capas individuales se comprime y licua en un extrusor, en donde puede estar ya presente cualquier aditivo agregado (si se requiere) en el polímero o en la mezcla de polímeros. Los materiales fundidos se forjan mediante una tobera plana (boquilla de ranura ancha) al mismo tiempo, y la película extruida, de capas múltiples saca a uno o más rodillos de salida, en los cuales se enfría y solidifica.

30

La película resultante después se estira longitudinal y transversalmente en la dirección de la extrusión, que da como resultado la orientación de las cadenas moleculares. El estiramiento longitudinal se lleva a cabo convenientemente con la ayuda de dos rodillos que corren a diferentes velocidades correspondientes a la relación de estiramiento deseada, y el estiramiento transversal se lleva a cabo con la ayuda de un correspondiente marco de agarre. Las proporciones de estiramiento longitudinal están en el intervalo de $4,0$ a $8,0$, preferiblemente de $4,5$ a $6,5$. Las proporciones de estiramiento transversal están en el intervalo de $6,0$ a $10,0$, preferiblemente entre 7 y $9,5$.

35

El estiramiento biaxial de la película es seguido por la fijación por calor (tratamiento térmico) del mismo, durante el cual la película se sostiene a una temperatura de alrededor de 100 a 160°C durante alrededor de $0,1$ a 10 segundos. La película se devana subsecuentemente en una forma convencional utilizando un dosificador.

40

Se ha comprobado que es particularmente favorable mantener el rodillo o rodillos de salida por medio de los cuales la película extruida se enfría y solidifica, a una temperatura de 30 a 120°C , preferiblemente entre 60 y 100°C , por medio de un ciclo de calentamiento y enfriamiento. Las elevadas temperaturas del rodillo de salida favorecen la formación de β -esferulitos en la película previa. Estos β -esferulitos generan la rugosidad de superficie inducida por el procedimiento que se desea para las películas eléctricas, como se describe en el documento EP-A-0497160.

45

Antes de que la película previa enfriada de esta manera se introduzca en la unidad de enfriamiento longitudinal, por lo general se calienta previamente a una temperatura de 110 - 150°C , preferiblemente de 120 - 140°C . Este calentamiento previo se puede llevar a cabo por medio de rodillos calientes, pero básicamente también utilizando otros procedimientos convencionales tales como, por ejemplo, emisores de RI, aire caliente, etc.

50

Las temperaturas a las cuales se lleva a cabo el estiramiento longitudinal y transversal dependen de las propiedades deseadas de la película, en particular de la rugosidad de superficie que se quiera conseguir. En general, se lleva a cabo el estiramiento longitudinal de 120 a 160°C , preferiblemente de 130 - 160°C , y el estiramiento transversal de 140 a 170°C , preferiblemente de 150 - 170°C .

55

Después del estiramiento biaxial una o ambas superficies de la película es (son) preferiblemente tratada(s) con corona o flama mediante uno de los métodos conocidos. La intensidad de tratamiento generalmente está en el intervalo de 34 a 50 mN/m , preferiblemente de 36 a 45 mN/m .

60

En el caso del tratamiento con corona, un procedimiento conveniente es pasar la película entre dos elementos conductores que sirven como electrodos, por el cual entre los electrodos se aplica un voltaje principalmente voltaje de CA (de alrededor de 5 a 20 kV y de 5 a 30 kHz), que es lo suficientemente alto para que se produzcan descargas con corona o aspersion. A través de la descarga por aspersion o corona, el aire sobre la superficie de la película se ioniza y

65

ES 2 301 259 T3

reacciona con las moléculas de la superficie de película, de forma que se producen acumulaciones polares en la matriz del polímero que esencialmente no es polar.

5 Para el tratamiento con flama con una flama polarizada (véase US-A- 4,622,237), se aplica un voltaje eléctrico directo entre un quemador (polo negativo) y un rodillo de enfriamiento. El nivel del voltaje aplicado va de 400 a 3000 V, preferiblemente está en el intervalo de 500 a 2000 V. Debido al voltaje aplicado, los átomos ionizados logran una aceleración incrementada y chocan con la superficie del polímero con una mayor energía cinética. Los enlaces químicos dentro de la molécula de polímero se rompen más fácilmente, y la acumulación de radicales pasa más rápido. Las temperaturas a las cuales se somete el polímero aquí son mucho más reducidas que en el caso de tratamiento con flama estándar sin aplicación de un voltaje, que también es adecuado para el tratamiento previo de las superficies.

La película de acuerdo con la invención se distingue por la baja o reducida contracción a temperaturas elevadas y por una ejecución plana de la curva de contracción para la contracción transversal.

15 Se utilizaron los siguientes métodos de medida para caracterizar las materias primas y las películas:

Índice de flujo de fusión

20 El índice de flujo de fusión se midió de acuerdo con DIN 53 735 a una carga de 21,6N y 230°C.

Punto de fusión

25 La medida DSC, máxima de la curva de fusión, velocidad de calentamiento 20°C/min.

Módulo de elasticidad

30 El módulo de elasticidad se determina en los primeros 10 días después de la producción de acuerdo con EN ISO 521-1 en una muestra con un tamaño de 15*100 mm².

Resistencia al desgarramiento, elongación al rompimiento

35 La resistencia al desgarramiento y la elongación al rompimiento se determinan de acuerdo con EN ISO 521-1 en una muestra que tiene un tamaño de 15*100 mm².

Contracción

40 Las contracciones longitudinal y transversal se refieren al estiramiento longitudinal de la película (longitudinalmente L_o y transversalmente T_o) antes del procedimiento de contracción. La dirección longitudinal es la dirección de máquina, y la dirección transversal se define de manera correspondiente como la dirección normal al sentido de la máquina. La muestra 10*10 cm² se contrae en un horno asistido con un ventilador a una temperatura determinada (de 100 a 140°C) durante un período de 15 minutos. Seguidamente, las elongaciones lineales restantes de la muestra se vuelven a determinar longitudinal y transversalmente (L_1 y T_1). La contracción en % se indica entonces como la diferencia en las elongaciones lineales establecidas divididas por la longitud original L_o y T_o por 100.

$$50 \quad \text{Contracción longitudinal } L_s[\%] = \frac{L_o - L_1}{L_o} * 100[\%]$$

$$55 \quad \text{Contracción transversal } T_s[\%] = \frac{T_o - T_1}{T_o} * 100[\%]$$

Este método de determinación para la contracción longitudinal y transversal corresponde a DIN 40634.

Factor de disipación dieléctrica

60 El factor de disipación dieléctrica ($\tan \alpha$) se mide de acuerdo con VDE 0303, parte 4. Las muestras de película se revisten con aluminio en ambos lados en un dispositivo de pulverización al vacío antes de la medición. El tamaño del área de medida F (=área revestida) depende del grosor de película d:

65 para un grosor de película d de $\leq 10\mu\text{m}$, un área de 1 cm²

para un grosor de película d de $>10\mu\text{m}$, un área de 5 cm²

ES 2 301 259 T3

La determinación doble se lleva a cabo en cada muestra que se va a someter a prueba y se establece el valor medio. Se colocan las muestras en un armario de secado. La placa de electrodo inferior está hecha de latón. El electrodo superior es cilíndrico y está hecho igualmente de latón. El voltaje de prueba es 1 V. Se lleva a cabo la medición en tres frecuencias de 0,1 KHz, 1 KHz y 10 KHz.

5

Contenido de cenizas residuales

Para medir el contenido de cenizas residuales, la proporción de material de relleno que no es combustible se determina de forma cuantitativa. El contenido de cenizas residuales (pérdida de incineración) se calcula a partir del peso inicial de la muestra y del residuo de incineración. El resultado de la medición se indica en ppm. Se toma una muestra aleatoria representativa del material de aproximadamente 1 kg para que sea sometida a prueba (gránulos, regenerado, etc). El material debe estar limpio y completamente seco; puede ser necesario un secado previo a aproximadamente 80°C en un armario de calor con un ventilador. Se someten a recocción tres crisoles de porcelana vacíos durante 1 hora a una temperatura de 650°C en un horno de crisol y, después de enfriar a temperatura ambiente en un desecador, se pesan con una precisión de 0,1 mg. La incineración se repite hasta que se logra un peso constante entre dos tomas de peso sucesivas. Se pesan entonces 50 g ($\pm 0,1$ g) de material en cada crisol y se introduce dentro del horno de mufla a 650°C. La temperatura en el horno se eleva entonces a 1000°C, y se lleva a cabo la incineración a esta temperatura por lo menos durante una hora. Después que se ha enfriado el crisol en el desecador, se pesa a una precisión de 0,1 mg. Se indica el contenido de ceniza en la unidad de medida ppm (partes por millón) = mg/m³. Se evalúan los tres crisoles de acuerdo con la siguiente fórmula, y se extrae una media a partir de dos valores que son diferentes el uno del otro:

20

$$ppm = \frac{\text{peso final (g)}}{\text{peso inicial (g)}} \times 1000000$$

25

Contenido de cloro

El contenido de cloro en la poliolefina se mide cuantitativamente mediante análisis de fluorescencia de rayos X (RFA) de acuerdo con DIN 51 001, Parte 1. Se prensa una tableta con gránulos/polvo y se mide mediante RFA contra una curva de calibración. La curva de calibración se estableció con la ayuda de 10 muestras de calibración en las cuales el contenido de cloro ha sido determinado mediante un método independiente (húmedo técnico). (Los valores para el contenido de cloro menores de 5 ppm no se indican numéricamente por razones de precisión, indicados como <5 ppm).

30

Rugosidad

Se determinó la rugosidad de acuerdo a DIN 4768 con DIN 4762.

35

Tensión superficial

La tensión superficial se determinó mediante el método denominado método de tinta (DIN 53 364).

40

Determinación del peso molecular

La masa molar media y la dispersión de masa molar media se determinaron de acuerdo con DIN 55 672, parte 1, mediante cromatografía de permeación de gel. En lugar de THF, se utilizó un eluyente que fue ortodichlorobenceno. Como los homopolímeros que se investigan son insolubles a temperatura ambiente, se lleva a cabo la medida total a una temperatura elevada (a 135°C).

50

Contenido isotáctico

El contenido isotáctico del homopolímero se puede caracterizar aproximadamente por la fracción insoluble de la materia prima en n-heptano. Generalmente, se lleva a cabo una extracción Soxhlet con n-heptano de ebullición, y es conveniente rellenar el Soxhlet con una moldura en lugar de gránulos. El grosor de la moldura no debe exceder 500 micras aquí. Para la determinación cuantitativa del contenido de n-heptano-insoluble del homopolímero, es de crucial importancia asegurar un tiempo de extracción adecuado de alrededor de 8 a 24 horas.

55

La definición operativa del contenido isotáctico PP_{ISO} porcentual se proporciona con la relación de los pesos de la fracción de n-heptano-insoluble en seco al peso inicial:

60

$$PP_{ISO} = 100 \times (\text{fracción de n-heptano-insoluble/peso inicial}).$$

65

El análisis de la extracción de n-heptano en seco muestra que esto generalmente no consiste en un homopolímero de propileno atáctico puro. La extracción también incluye oligómeros alifáticos y olefínicos, en particular oligómeros isotácticos, y además posibles aditivos, tales como, por ejemplo, resinas y ceras de hidrocarburo hidrogenado.

ES 2 301 259 T3

Determinación del Índice II de isotacticidad en cadena en base a una tríada (tríadas) y determinación del contenido de la péntada

Preparación y medición de la muestra

5 Se pesan de 60 a 100 mg de polipropileno en tubos de 10 mm RMN. Después de la adición de una mezcla sol-
vente que comprende hexaclorobutadieno (C₄Cl₆) y tetracloroetano (C₂D₂Cl₄) deuterizado, la suspensión se mantiene
aproximadamente a 140°C hasta que se ha formado una solución homogénea. El procedimiento de disolución se ace-
lora agitando con una varilla de vidrio. Se registra el espectro de ¹³C-RMN, a una temperatura elevada (generalmente
10 373 K) bajo condiciones de medición estándar (semicuantitativamente).

Evaluación del espectro de ¹³C-RMN

15 Para describir las estadísticas de configuración (tacticidad) del polipropileno, se combinan tres o cinco unidades
de monómero para formar tríadas y péntadas. En una tríada, se busca la configuración de los grupos metilo de las
unidades monómeras adyacentes desde el grupo metilo de la unidad recurrente central. Si moviéndose a lo largo de la
cadena de polímero en una dirección, todos los tres grupos de metilo tienen la misma configuración, entonces se trata
de una tríada mm.

20 Si la configuración del grupo metilo precedente y sucesivo es la misma, pero diferente al grupo CH₃ central,
entonces es una tríada rr.

También son posibles dos disposiciones adicionales: mr y rm. Sin embargo, no se pueden distinguir, ya que ambas
direcciones a lo largo de la cadena del polímero son equivalentes. Se denominan tríadas mr.

25 Las diversas tríadas se pueden distinguir en base a su diferente desplazamiento químico en el espectro de ¹³C-
RMN.

Escala de las tríadas mm aprox. 20,8 - aprox. 22,2 ppm

30 Escala de las tríadas mr aprox. 20,0 - aprox. 20,8 ppm

Escala de las tríadas rm aprox. 19,2 - aprox. 20,0 ppm

35 Para poder calcular el denominado índice II de isotacticidad en cadena en relación con la tríada, se comparan las
intensidades de las señales de tríada:

$$40 \quad II \text{ (tríadas)} = \frac{I_{mm} + 0,5 I_{mr}}{I_{mm} + I_{mr} + I_{rr}} * 100$$

45 en donde I_{mm}, I_{mr} e I_{rr} son las integrales de los grupos de señal asignados.

Una forma extensa de consideración es la de las péntadas, aquí se compara la configuración de cinco grupos metilo
de cinco unidades monómeras adyacentes. Resultan diez péntadas diferentes.

Péntada	Cambio químico en ppm
mmmm	aprox. 22,2 - aprox. 21,25
mmmr	aprox. 21,25 - aprox. 21,1
rmmr	aprox. 21,1 - aprox. 20,8
mmrr	aprox. 20,8 - aprox. 20,5
rrmr + mmrm	aprox. 20,5 - aprox. 20,3
mrrr	aprox. 20,3 - aprox. 20,0
rrrr	aprox. 20,0 - aprox. 19,8
mrrr	aprox. 19,8 - aprox. 19,6
mrrm	aprox. 19,6 - aprox. 19,2

ES 2 301 259 T3

Para hacer referencia a los espectros, se fija la señal de tetracloroetano ($C_2D_2Cl_4$) a 73,81 ppm. Se calculó la fracción mmmm de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{fracción mmmm} = \frac{I_{\text{mmmm}}}{I \text{ (suma de todas las fracciones péntadas)}} * 100$$

Literatura: espectroscopia RMN y microestructura de polímero por Alan E. **Tonelli**, 1989, VCH.

Ahora se explica la invención con referencia a los siguientes ejemplos de trabajo:

Ejemplo 1

Se produjo una película de una sola capa transparente con un grosor total de 7,8 μm mediante extrusión seguida por la orientación paso por paso en las direcciones longitudinales y transversales. La materia prima tenía la siguiente composición:

Aproximadamente 99,5% en peso de polipropileno sumamente isotáctico de la casa Borealis (denominación HB 300 F)

0,45% en peso de estabilizador fenólico Irganox 1010

0,0075% en peso de neutralizador de estearato de Ca.

El polipropileno sumamente isotáctico, medido por espectroscopia ^{13}C -RMN, tenía un índice de isotacticidad en cadena, según el análisis de tríada, de 96,25%, donde 94,5% estaba ausente en la tríada mm, 3,5% en la tríada mr y 2% en la tríada rr. La isotacticidad determinada por medio de la péntada mmmm fue 89,9%. El polipropileno sumamente isotáctico tenía un contenido de cloro de <5 ppm y un contenido de cenizas de 20 ppm. El contenido de n-heptano-soluble del polipropileno fue 1,7% (contenido isotáctico PP_{ISO} 98,3%). El peso molecular promedio Mn fue 64.600 g/moles y el Mw fue 392.150 g/moles (medido por GPC), correspondiente a una distribución de peso molecular Mw/Mn de 6,07. El índice de flujo de fusión MFI (230°C y 2,16 kp) fue 1,45 g/10 min y el punto de fusión fue 165°C.

Las condiciones de producción en los pasos individuales del procedimiento fueron las siguientes:

Extrusión:	Temperaturas	250°C
	Temperatura del rodillo de salida:	86°C
Estiramiento longitudinal:	Temperatura de precalentamiento:	136°C
	Temperatura de estiramiento longitudinal:	148°C
	Relación de estiramiento longitudinal:	5,0
Estiramiento transversal:	Temperatura:	163°C
	Relación de estiramiento transversal:	9,6
Fijación:	Temperatura:	130°C
	Convergencia:	12,5%

La relación de estiramiento transversal establecida es un valor efectivo. Se calcula a partir de la anchura de película final, reducida por dos veces la anchura del borde, dividida por la anchura de la película estirada longitudinalmente, de igual forma reducida por el doble de la anchura del borde.

ES 2 301 259 T3

Ejemplo 2

Se produjo una película que tiene un grosor total de 4,5 μm como se describe en el ejemplo 1. Las condiciones de producción se cambiaron conforme a lo siguiente:

5	Extrusión:	Temperaturas	257°C
		Temperatura del rodillo de salida:	96°C
10	Estiramiento longitudinal:	Temperatura de precalentamiento:	127°C
		Temperatura de estiramiento longitudinal:	140°C
15		Relación de estiramiento longitudinal:	4,5
	Estiramiento transversal:	Temperatura:	164°C
20		Relación de estiramiento transversal:	9,6
	Fijación:	Temperatura:	135°C
		Convergencia:	13,2%

25 Ejemplo comparativo 1

Se produjo una película con un grosor total de 7,8 μm como se describió en el ejemplo 1. En contraste con el ejemplo 1, se empleó ahora un polipropileno isotáctico de la casa Borealis con el nombre HB 311 F, con la siguiente composición: 99,5% en peso de polipropileno y 0,45% en peso de irganox 1010 y 0,0075% en peso de estearato de Ca.

El polipropileno isotáctico tenía un índice de isotacticidad en cadena, medido mediante espectroscopia de ^{13}C -RMN, después del análisis de tríada, de 93,8%, donde 91,3% está ausente en la tríada mm, 5,0% en la tríada mr y 3,7% en la tríada rr. La isotacticidad determinada por medio de la péntada mmmm fue de 86,7%. El polipropileno isotáctico tenía un contenido de cloro de <5 ppm y un contenido de cenizas de 22 ppm. El contenido de n-heptano-soluble del polipropileno fue 4,2% (contenido isotáctico PP_{iso} 95,8%). El peso molecular medio M_n fue 76.950 g/mol y el M_w fue 314.600 g/mol (medido mediante GPC) correspondiente a la distribución de peso molecular MW/MN de 4,09. El índice de flujo de fusión MFI (230°C y 2,16 kp) fue 2,35 g/10 min, y el punto de fusión fue 160°C.

La temperatura de estiramiento transversal se incrementó en 2°C a 163°C. Las otras condiciones de producción se mantuvieron sin cambios comparadas con el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2

Se produjo una película con un grosor total de 4,6 μm como se describió en el ejemplo comparativo 1.

Solamente cambiaron las condiciones de producción, conforme a lo siguiente:

50	Extrusión:	Temperaturas	248°C
		Temperatura del rodillo de salida:	92°C
	Estiramiento longitudinal:	Temperatura de precalentamiento:	127°C
55		Temperatura de estiramiento longitudinal:	140°C
		Relación de estiramiento longitudinal:	4,5
60	Estiramiento transversal:	Temperatura:	161°C
		Relación de estiramiento transversal:	9,6
65	Fijación:	Temperatura:	135°C
		Convergencia:	13,2%

Las películas que se produjeron de esta forma tenían las propiedades que se listan en el cuadro.

Referencias citadas en la descripción

Este listado de referencias citadas por el solicitante tiene como único fin la conveniencia del lector. No forma parte del documento de la Patente Europea. Aunque se ha puesto gran cuidado en la compilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza cualquier responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- EP 0645426 A
- EP 776926 A
- EP 775779 A
- WO 9705634 A
- EP 0497160 A
- US 4622237 A.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 301 259 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Una película de polipropileno biaxialmente orientada que tiene al menos una capa hecha de polipropileno, con un índice de isotacticidad en cadena, medido por espectroscopia de ^{13}C -RMN según el método de tríada, de 95-98%, y en el que la fracción péntada isotáctica es de 85-95%, y el contenido de la porción n-heptano-insoluble es de 97 a 99%, de forma que la contracción transversal de la película respecto al grosor d de la película cumple la fórmula siguiente:

d: $<4,5 \mu\text{m}$ Máxima contracción transversal 6,5% a 140°C

10 Δ Contracción transversal a 140°C - Contracción a 120°C = $<3,5\%$

4,5 - 12 μm Máxima contracción transversal 5,5% a 140°C

15 Δ Contracción transversal a 140°C - Contracción a 120°C = $<3,0\%$

$>12 - 20 \mu\text{m}$ Máxima contracción transversal 4,5% a 140°C

Δ Contracción transversal a 140°C - Contracción a 120°C = $<2,5\%$.

20 Y la contracción longitudinal de la película respecto al grosor d de la película cumple la fórmula siguiente:

d: $<4,5 \mu\text{m}$ Máxima contracción longitudinal 8,0% a 140°C y

25 Máxima contracción longitudinal 5,5% a 120°C y

4,5 - 12 μm Máxima contracción longitudinal 6,5% a 140°C y

30 Máxima contracción longitudinal 4,5% a 120°C y

$\geq 12 - 20 \mu\text{m}$ Máxima contracción longitudinal 5,5% a 140°C y

Máxima contracción longitudinal 4,0% a 120°C y.

35 2. La película de polipropileno de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizada** porque la película con un grosor de $<4,5 \mu\text{m}$ tiene una contracción transversal de 2,0 - 5,5% a 140°C y de $\leq 1,5\%$ a 120°C.

40 3. La película de polipropileno de conformidad con la reivindicación 2, **caracterizada** porque la película tiene una contracción longitudinal de 4 - 7% a 140°C y de 2,0 - 4,5% a 120°C.

4. La película de polipropileno de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizada** porque la película con un grosor de 4,5 - 12 μm tiene una contracción transversal de 1,5 - 4,5% a 140°C y de $\leq 1,2$ a 120°C.

45 5. La película de polipropileno de conformidad con la reivindicación 4, **caracterizada** porque la película tiene una contracción longitudinal de 3,5 - 6,0% a 140°C y de 1,5 - 4,0% a 120°C.

6. La película de polipropileno de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizada** porque la película con un grosor de $\geq 12 - 20 \mu\text{m}$ tiene una contracción transversal de 1,0 - 4,0% a 140°C y de $\leq 1,0\%$ a 120°C.

50 7. La película de polipropileno de conformidad con la reivindicación 6, **caracterizada** porque la película tiene una contracción longitudinal de 3,0 - 5,0% a 140°C y de 1,0 - 3,5% a 120°C.

8. La película de polipropileno de conformidad con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque el polipropileno tiene una distribución de peso molecular de 2 - 8, preferiblemente de 4 - 7.

55 9. La película de polipropileno de conformidad con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** porque el polipropileno tiene un punto de fusión de 160 - 170°C, preferiblemente de 162 - 167°C.

60 10. La película de polipropileno de conformidad con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** porque el polipropileno sumamente isotáctico tiene un contenido de cloro de un máximo de 5 ppm, preferiblemente de 0,5 a 3 ppm, y un contenido de cenizas de un máximo de 35 ppm, preferiblemente de 10 a 30 ppm.

65 11. La película de polipropileno de conformidad con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada** por tener una capa superior hecha de homopolímero de propileno por lo menos en un lado, y preferiblemente en ambos lados.

12. La película de polipropileno de conformidad con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada** porque la(s) capa(s) superior(es) comprende(n) un homopolímero de propileno o isotáctico cuyo índice de isotacti-

ES 2 301 259 T3

cidad en cadena, medido mediante espectroscopia de ^{13}C -RMN según el método de tríadas, es por lo menos 94%, preferiblemente de 95,5 a 98%, y tiene un contenido de n-heptano-insoluble de $\geq 95\%$.

5 13. El procedimiento para la producción de una película de polipropileno de conformidad con una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, en el que los materiales fundidos correspondientes a la capa o capas de la película se coextruyen a través de una tobera plana, la película obtenida de este modo se expulsa en uno o varios rodillos y seguidamente se estira biaxialmente, **caracterizado** porque la orientación en la dirección longitudinal se lleva a cabo con una relación de estiramiento longitudinal de 4 a 8, preferiblemente de 4,5 a 6,5, y en la dirección transversal se lleva a cabo con una relación de estiramiento de 6 a 10, preferiblemente de 7 a 9,5.

10 14. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 13, **caracterizado** porque la temperatura del rodillo de salida está en el intervalo de 30 a 120°C, y la temperatura de precalentamiento es de 110 a 150°C, y la temperatura de estiramiento longitudinal está en el intervalo de 120 a 160°C, y la temperatura de estiramiento transversal está en el intervalo de 140 a 170°C.

15 15. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 13 y/o 14, **caracterizado** porque la película ha sido tratada con corona o flama en una o ambas superficies y tiene una tensión superficial de 34 a 50, preferiblemente de 36 a 45 mN/m.

20 16. La película de conformidad con una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada** porque la película ha sido metalizada en la superficie en uno o en ambos lados.

25 17. El uso de una película de polipropileno de conformidad con una o más de las reivindicaciones 1 a 12 y 16 como película dieléctrica en condensadores.

30 18. Un condensador que contiene una película de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 12 y 16.

35

40

45

50

55

60

65

70