



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 362 508**

(51) Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

H01G 4/30 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06119894 .1**

(96) Fecha de presentación : **31.08.2006**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1894715**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **05.03.2008**

(54) Título: **Película aislante eléctrica orientada biaxialmente.**

(73) Titular/es: **TREOFAN GERMANY GmbH & Co. KG.**
Bergstrasse
66539 Neunkirchen, DE
BOREALIS TECHNOLOGY Oy

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.07.2011

(72) Inventor/es: **Jacobs, Frank;**
Mohr, Thilo;
Busch, Detlef;
Daniels, Yvo y
Fiebig, Joachim

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.07.2011

(74) Agente: **Urízar Anasagasti, José Antonio**

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).

DESCRIPCIÓN

La invención se refiere a una película de polipropileno con propiedades mejoradas para el uso como una película aislante eléctrica en condensadores.

5 EP-A-0 776 926 describe una película orientada biaxialmente para el uso en condensadores la cual tiene un encogimiento total de 1 a 4% en la dirección longitudinal y lateral a 120°C. La película consiste en un polipropileno isotáctico alto y tiene una isotacticidad del 98 al 99.5 % y una fracción pentavalente isotáctica de > 99%.

10 En WO 97/05634, se describe un condensador, cuya dieléctrica consiste en una película de polipropileno con un módulo de elasticidad mayor a 1500 Mpa, una temperatura de flujo arriba de 110 °C y un punto de reblandecimiento vicat mayor a 150°C. La película tiene, entre otras cosas, una propiedad de encogimiento mejorada en la dirección longitudinal entre 100°C y 150°C. El comportamiento de encogimiento en la dirección lateral no se describe.

EP 1 398 344 A1 describe un método para la producción de una película de polipropileno orientada biaxialmente. El polipropileno posee una resistencia a la fusión especial en combinación con un MFI seleccionado. Se describe la introducción de películas en el sector de empaquetamiento. No se mencionan otros usos.

15 JP 2006-63186 describe películas hechas de polipropilenos con una distribución de peso molecular escaso y una isotacticidad alta. De acuerdo con esta enseñanza los polipropilenos altamente isotácticos con un Mp/Mn de <5 son ventajosos con respecto a la estabilidad de temperatura de la película producida fuera de ellas, pero el estiramiento es difícil debido a su cristalinidad aumentada. Para resolver este problema, la materia prima de polipropileno altamente isotáctica se mezcla con un polipropileno HMS. Las ventajas de la materia prima altamente isotáctica escasamente distribuida se retienen, el estiramiento de la mezcla es sustancialmente mejor y las películas tienen una mejor consistencia de grosor. Además, se describe que las películas de esta mezcla tienen un voltaje disruptivo mejorado.

20 EP 0 909 638 describe una película de polipropileno orientada biaxialmente con una capa base de polipropileno con una distribución de pesos moleculares Mp/Mn de 2-15.

25 El voltaje disruptivo eléctrico es un criterio de calidad importante para la película aislante eléctrica. El voltaje disruptivo es el voltaje máximo que puede estar cargado al condensador. Si se alcanza el voltaje disruptivo, entonces suceden los rompimientos en la película, los rompimientos que afectan adversamente la capacitancia y pueden llevar a una falla total del condensador. El voltaje disruptivo eléctrico máximo es una temperatura dada depende del grosor de la película y de la estabilidad de temperatura de la película aislante eléctrica. El voltaje disruptivo el cual puede alcanzarse disminuye con la temperatura que aumenta. Como un resultado, los condensadores se colocan en una temperatura de uso máximo específico que no debe excederse. Así las fallas del condensador pueden venir de los rompimientos si la temperatura de uso se excede. De acuerdo con la técnica antecedente, estas deficiencias sólo pueden compensarse por medio del grosor de la película aumentado con cuyos límites se imponen en la reducción en tamaño de los componentes.

30 El objetivo de la presente invención consistió en producir una película de polipropileno orientada biaxialmente que contribuye a mejorar las propiedades de uso de los condensadores elaborados fuera de éstos. En particular, la mejora (elevación) del voltaje disruptivo eléctrico acompañado por una estabilidad mejor de los condensadores es un requerimiento constante en el mundo profesional.

35 Para la producción de condensadores de películas, las películas generalmente se metalizan de manera inicial y subsecuentemente se embobinan. La metalización de la película misma incluye una carga de temperatura cuya película debe soportar, es decir los cambios dimensionales no deben suceder en la película durante la metalización.

40 Se encontró que, en particular en los condensadores de realización para los usos de voltaje alto en el interior del condensador las temperaturas extremas podrían elevarse en áreas locales a través de las corrientes que fluyen o los procedimientos de descarga entre las capas de película, llamadas temperaturas de zona activa. Aquí, de acuerdo con las presentes investigaciones, las temperaturas de claramente arriba de 120°C, hasta de 140°C se alcanzan de manera incrementada. De esta manera, la película se sujetó a temperaturas elevadas durante el tratamiento para el rollo metalizado y durante el uso del condensador.

45 Este objetivo formulado anteriormente se logra de acuerdo con la invención por medio de una capa aislante eléctrica orientada biaxialmente en múltiples capas la cual contiene una mezcla de un polipropileno P1 y un polipropileno diferente P2 en donde el polipropileno P1 es polipropileno lineal y tiene un Mp/Mn □5 y una fracción de meso-pentadieno de al menos 95% y el polipropileno P2 tiene una ramificación de cadena larga.

50 De acuerdo con la invención, la película contiene una mezcla de al menos dos polímeros diferentes P1 y P2 y si es necesario, aditivos convencionales en pequeñas cantidades como por ejemplo agentes estabilizadores y de neutralización. El primer componente P1 es un polipropileno el cual es adecuado para la elaboración de películas

5 aislantes eléctricas debido a su pureza particular (contenido bajo de cenizas y cloro). Este polipropileno se distingue por una distribución de peso molecular amplio en combinación con una isotacticidad alta. Estructuralmente, este material tiene una estructura de cadena lineal como es normalmente convencional en polipropilenos para películas. El segundo componente es un polímero de propileno P2, el cual es estructuralmente diferente a P1 y tiene una ramificación de cadena larga.

10 La película generalmente contiene al menos 95 a 100% en peso preferiblemente 98 a <100% en peso en cada caso relativo a la película o mejor la capa, de la mezcla de polímero. La composición de la mezcla puede variar básicamente dentro de una escala amplia. En general, se prefiere para el polímero P1 que conforme el componente principal de la mezcla, es decir para que la porción P1 sea >50 a <100% en peso, P2 correspondientemente <50 a >0% en peso en cada caso relativo de la mezcla. Las mezclas que consisten en 70 a 99 % en peso de P1 y 1 a 30% en peso de P2, preferiblemente 80 a 98 % en peso de P1 y 2 a 20 % en peso de P2 se prefieren. Las mezclas con 90 a 97 % en peso de P1 y 3 a 10 % en peso de P2 son particularmente adecuadas.

15 Todas las materias primas de polipropileno convencional que se utilizan convencionalmente para la producción de películas aislantes eléctricas pueden utilizarse como materia prima del polímero de propileno P1 de la mezcla mientras cumplen la distribución de peso molecular con un $M_p/M_n > 5$ y una isotaxia de al menos 95%. El polímero de propileno P1 contiene al menos 98 a 100% en peso, en particular 99 a 100% en peso de propileno. El contenido de comonómero correspondiente de al menos 2% en peso o mejor dicho en particular 0 a 1% en peso si está disponible, generalmente consiste en etileno. Las figuras en por ciento en peso se refieren al polímero de propileno. Se prefieren los homopolímeros de propileno.

20 20 El homopolímero de propileno P1 tiene, de acuerdo con la invención, un $M_p/M_n > 5$, preferiblemente >5 a 12, en particular 5.5 a 10 de acuerdo con la invención. M_p/M_n es un valor para la distribución de peso molecular (determinado por medio de GPC) de los polímeros de propileno expresado como una relación del peso promedio M_p con el número promedio M_n . La isotaxia de meso-pentadieno preferiblemente es del 95 a 99.8%, en particularmente 96.5 a 99.5%. De manera sorprendente, la estabilidad de temperatura del voltaje disruptivo de las películas mejora por la mezcla de los polímeros P2 ramificados de cadena larga a un polímero distribuido ampliamente si la isotaxia del meso-pentadieno de los polímeros distribuidos ampliamente P1 tiene un valor mínimo de al menos 95%. Se esperaba originalmente que la distribución amplia del polímero P1 podría afectar adversamente esta estabilidad de temperatura tanto que la adición del polímero ramificado de cadena larga P2 no podría compensar más estos efectos adversos. De manera sorprendente, dicha adición trae la mejora deseada incluso al mezclarla con un polipropileno distribuido ampliamente cuando una isotaxia alta se da al mismo tiempo. Si la isotaxia de meso-pentadieno del polímero distribuido ampliamente está bajo el 95%, entonces no se establece una mejora en el voltaje disruptivo por medio de la adición del polímero ramificado de cadena larga P2.

30 35 El polipropileno P1 generalmente tiene un punto de fusión de 155 a 170°C, preferiblemente 160 a 167°C y un índice de flujo de fusión (medición ISO 1133 a 2.16 kg de carga y 230°C) de 0.7 a 15 g/10 min, preferiblemente 1.0 a 8.0 g/10 min. La porción soluble en n-heptano del polímero P1 generalmente viene en 0.2 a 4% en peso, preferiblemente 1 a 2% en peso con relación al polímero de salida correspondiente a una porción isotáctica (en donde esta porción insoluble en n-heptano se toma como una porción isotáctica) de 96 a 99.9%, preferiblemente 97 a 99.8%. El peso molecular promedio M_p (peso promedio) del polímero P1, determinado por medio de GPC, se encuentra en la escala de 200,000 y 800,000, preferiblemente 400,000 a 650,000.

40 40 El índice de isotaxia de cadena determinado por medio de una espectroscopia de ^{13}C -RMN (método de tríadas, por lo tanto "valor de tríadas") de los homopolímeros de propileno P1 se encuentra de >95%, preferiblemente de >95 – 99.9%, preferiblemente >97 a 99.5%.

45 45 El polímero P1 es estructuralmente diferente al polímero P2. Tiene una estructura lineal en contraste a la estructura con ramificaciones de cadena del polímero P2. Por lo tanto, el índice de ramificación es $P1\ g' = 1$.

50 50 Con respecto al propósito de uso previsto de la película de acuerdo con la invención como película condensadora, ese homopolímero de propileno P1 debería tener un contenido en cenizas de <50 ppm, preferiblemente entre 10 y 40 ppm, y un contenido de cloro de al menos 10 ppm, preferiblemente >0 – 5 ppm.

Los polímeros de propileno de P2 de la mezcla se distinguen por una estructura ramificada de cadena larga especial. El polímero de propileno P2 contiene al menos 98 a 100% en peso, en particular 99 a 100% en peso, unidades de propileno. El contenido de comonómero correspondiente de al menos 2% en peso o mejor dicho en particular 0 a 1% en peso generalmente consiste, si está disponible, en general en unidades de etileno. Las figuras en % en peso se refieren al polímero de propileno. Se prefieren los homopolímeros de propileno.

El polímero de propileno P2 generalmente tiene un punto de fusión de 155 a 170°C, preferiblemente de 160 a 167°C y un índice de flujo de fusión (medición ISO 1133 a 2.16 kg de carga y 230°C) de 0.7 a 20 g/10 min, preferiblemente 1.5 a

- 15 g/10 min. La porción soluble en n-heptano generalmente viene de 1 a 3% en peso, preferiblemente de 1 a 2% en peso con relación al polímero de salida correspondiente a una porción isotáctica de 97 a 99%, preferiblemente 98 a 99%. El peso molecular promedio M_p (peso promedio) de P2, determinado por medio de GPC, se encuentra en la escala de 200,000 y 800,000, preferiblemente 400,000 a 650,000. La distribución de peso molecular (determinado por medio de GPC) del polímero de propileno P2 es pesado como una relación de peso promedio M_p con el número promedio M_n generalmente se encuentra entre 2 y 11, preferiblemente entre 5 y 10.
- 5 El índice de isotaxia de cadena determinado por medio de espectroscopia ^{13}C -RMN (método de tríada, por lo tanto "valor de tríadas") del polímero de propileno P2 vienen al menos 92 a 99%, preferiblemente 93 a 98%. Por lo tanto, para los propósitos de la invención, los polímeros de propileno isotácticos altos de P2 con un valor de tríadas de 95 a 99% y polímeros de propileno con un valor de isotaxia bajo en el cual el valor de tríadas se encuentra en la escala de 92 a <95% puede introducirse.
- 10 Con respecto a los propósitos de uso previstos de la película de acuerdo con la invención como una película condensadora, el polímero de propileno de P2 debería tener un contenido en cenizas de <50 ppm, preferiblemente entre 10 y 40 ppm, y un contenido de cloro de al menos 10 ppm, preferiblemente >0 – 5 ppm, en donde si es necesario las impurezas más altas pueden aceptarse si es necesario, si P2 se agrega en cantidades comparablemente pequeñas. Básicamente, las impurezas de los componentes individuales deben establecerse para que la mezcla de P1 y P2 no exceda los límites superiores nombrados para el contenido en cenizas de <50ppm y el contenido de cloro de al menos 10 ppm.
- 15 De acuerdo con la invención, P2 ramificado de cadena larga se caracteriza por una estructura especial, es decir tiene ramificaciones de cadena larga. La medición de la ramificación se determina por el uso del índice de ramificación de peso promedio g' del polímero ramificado. El índice de ramificación de peso promedio g' se define como $g' = [\text{IV}]_{\text{br}}/[\text{IV}]_{\text{lin}} | M_p$, en donde g' representa el índice de ramificación de peso promedio, $[\text{IV}]_{\text{br}}$ representa la viscosidad de límite de polipropileno ramificado y $[\text{IV}]_{\text{lin}}$ la viscosidad del límite del polipropileno lineal con el mismo peso molecular de peso promedio que el polipropileno ramificado. En la técnica se conoce con el valor g' que aumenta la ramificación. Ver B.H. Zimm y W:H: Stockmayer, J. Chem. Phys. 17, 1301 (1949).
- 20 Como una regla, el índice de ramificación g' del polímero de propileno P2 utilizada en esta invención se encuentra en la escala de 0.60 a 0.90. El índice de ramificación g' del polímero de propileno P2 utilizado para las películas de acuerdo con la invención preferiblemente es menor a 0.88, particularmente de preferencia menor a 0.85 y especialmente en particular de preferencia menor a 0.80.
- 25 30 Producción de polímeros de propileno en P2 con $g' \leq 0.90$
- 30 Los polímeros de propileno P2 pueden obtenerse de acuerdo con una serie de métodos, por ejemplo por medio del tratamiento de un polímero de propileno lineal con la descomposición térmica radical de formadores y/o por el tratamiento con radiación ionizada, en donde ambos métodos pueden acompañarse o estar seguidos, si es necesario, por un tratamiento con monómeros etilénicamente no saturados bi o multifuncionales, por ejemplo butadieno, isopreno, dimetilbutadieno, divinilbenceno o trivinilbenceno. Otros métodos pueden ser adecuados para la producción de polímero de propileno P2, ya que el polímero de propileno P2 posee las propiedades requeridas de acuerdo con g' . El polipropileno ramificado de cadena larga también puede ser de alguna manera obtenido por polimerización por medio del uso de catalizadores de metaloceno.
- 35 40 Dentro del alcance de la presente invención, "etilénicamente no saturado bifuncional" o "bifuncional" debe entenderse como la presencia de dos enlaces dobles no aromáticos como por ejemplo en divinilbenceno o ciclopentadieno. Sólo tales compuestos etilénicamente no saturados bifuncionales se utilizan ya que pueden polimerizarse con ayuda de radicales libres. El monómero no saturado bifuncional no está realmente "no saturado" en su condición enlazada químicamente, ya que los dos enlaces dobles se utilizan para un enlace covalente en la cadena de polímero del polipropileno lineal.
- 45 50 45 Los ejemplos de métodos con los cuales los polímeros de propileno pueden obtenerse con $g' \leq 0.90$, son particularmente:
- por conversión con compuestos inimido bismaléicos en polipropileno modificado en fusiones (EP 0 574 801 y EP 0 574 804)
- por conversión con polipropileno modificado por radiación ionizada (EP 0 190 889 A2)
- por tratamiento con peróxidos en fase sólida (EP 0 338 431 A2) o mejor con polipropileno modificado en las fusiones (EP 0 142 724 A2)

por tratamiento con monómeros etilénicamente no saturados bifuncionales bajo los efectos del polipropileno modificado por medio de la radiación ionizante (EP 0 678 527)

por tratamiento con monómeros etilénicamente no saturados bifuncionales sin la presencia de peróxidos en polipropileno modificado en las fusiones (EP 0 688 817 y EP 0 450 342).

5 Como una regla, los polímeros de propileno P2 con ramificaciones de cadena larga se producen con base en polímeros de propileno lineal.

De acuerdo con una modalidad preferida, la producción del polímero de propileno con ramificaciones de cadena larga se lleva a cabo por medio de la mezcla del polímero de propileno lineal en forma de partícula con una cantidad efectiva de un peróxido orgánico a una temperatura de 30 a 100°C. El peróxido debe poder descomponerse a temperaturas altas y sirve como un formador radical. Los peróxidos preferidos son peróxidos de acilo, peróxidos de alquilo, hidroperóxidos, perésteres y/o peroxycarbonatos. Los peróxidos pueden introducirse en forma pura o en solución en un solvente orgánico o en la forma de una mezcla maestra. La cantidad de peróxido preferiblemente está de 0.05 a 3% en peso relativo al peso del polímero.

15 Los monómeros etilénicamente no saturados bifuncionales volátiles son absorbidos de la fase gaseosa a temperaturas de 20 a 120°C y preferiblemente de 70 a 90°C por el polímero formado por partícula. La cantidad de monómeros no saturados bifuncionales preferiblemente se encuentra de 0.01 a 10% en peso y particularmente de preferencia de 0.05 a 2% en peso con relación al peso del polímero.

20 La mezcla que contiene peróxido y los monómeros bifuncionales se calienta a una temperatura arriba de 210°C y se funden preferiblemente en una atmósfera que contiene gas inerte y/o monómeros bifuncionales volátiles. El peróxido se descompone y las reacciones suceden entre los radicales que surgen, las cadenas de polímero y los monómeros bifuncionales.

Finalmente, la fusión se calienta de 220 a 250°C para desprender los monómeros no cubiertos y los productos de descomposición. El calentamiento y la fusión en etapas preferiblemente se llevan a cabo en amasadoras o extrusores preferiblemente en extrusores de doble tornillo.

25 El polímero de polipropileno fundido con ramificaciones de cadena larga entonces se enfriá y se granula.

El tiempo de absorción promedio de los monómeros bifuncionales volátiles en el polímero formador de partícula ventajosamente está de 100 a 1000 segundos, preferiblemente 20 a 800 segundos y particularmente de preferencia de 60 a 600 segundos.

Los ejemplos de peróxidos orgánicos adecuados son:

30 alcilperóxidos, como peróxido de benceno, 4-clorobenzoylperóxido, 3-metoxibenzoilperóxido y/o metilbenzoilperóxido;

alquilperóxidos como alil-ter-butilperóxido, 2,2-bis(ter-butilperoxibutano), 1,1-bis-(ter-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, n-butil-4,4-bis(ter-butilperoxi)valerato, diisopropilaminometil-ter-amilperóxido, dimetilaminometil-ter-amilperóxido, dietilaminometil-ter-butilperóxido, dimetilaminometil-ter-butilperóxido, 1,1-di(ter-amilperoxi)ciclohexano, ter-amilperóxido, ter-butilcumilperóxido, ter-butilperóxido, y/o 1-hidroxibutil-n-butilperóxido;

35 perésteres y peroxycarbonatos como butilperacetato, cumilperacetato, cumilperpropionato, ciclohexilperacetato, di-ter-butilperadipato, di-ter-butilperazelato, di-ter-butilperglutarato, di-ter-butilpereftalato, di-ter-butilpersebazato, 4-nitrocumilperpropionato, 1-feniletilperbenzoato, feniletilnitropenbenzoato, ter-butilbiciclo-(2.2.1)heptanopercarbocílico, ter-butil-4-carbometoxiperbutirato, ter-butilciclobutanopercarboxilato, ter-butilciclohexilperoxicarboxilato, ter-butilciclopentilpercarboxilato, ter-butilciclopropanopercarboxilato, ter-butildimetylpercinamato, ter-butil-2-(2,2-difenilvinil)perbenzoato, ter-butil-4-metoxiperbenzoato, ter-butilperbenzoato, ter-butilcarboxiciclohexano, ter-butilpernaftoato, ter-butilcarboxiciclohexano, ter-butilpernaftoato, ter-butilperoxiisopropilcarbonato, ter-butilpertoluato, ter-butil-1-fenilciclopropilpercarboxilato, ter-butil-2-propilperpenten-2-oato, ter-butil-1-metilciclopropilpercaboxilato, ter-butil-4-nitro-fenilperacetato, ter-butilnitrofenilperoxicarbamato, ter-butil-N-succinimidopercarboxilato, ter-butilpercrotonato, ácido ter-butilpermálico, ter-butilpermetacrilato, ter-butilperoctoato, ácido ter-butilpermálico, ter-butilpermetacrilato, ter-butilperoctoato, ter-butilperoxiisopropilcarbonato, ter-butilperisobutirato, ter-butilperacrilato y/o ter-butilperpropionato;

y mezclas de estos peróxidos.

Los monómeros bifuncionales volátiles que son ventajosamente utilizados para provisión de polímero de propileno con ramificaciones de cadena larga son entre otros:

compuestos de divinilo, como divinilanilina, m-divinilbenceno, p-divinilbenceno, divinilpentano y/o divinilpropano;

los compuestos de alilo como alilacrilato, alilmecacrilato, alilmethylmaleato y/o alilviniléter; dienos, butadieno, cloropreno, ciclohexadieno, ciclopentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, heptadieno, hexadieno, isopreno y/o 1,4-pentadieno; y mezclas de estos monómeros.

5 El butadieno, isopreno, dimetilbutadieno y divinilbenceno son particularmente preferidos.

Dentro del alcance de esta invención, se encontró que la mezcla en el polímero P2 con el polímero P1 sorprendentemente contribuyó a la mejora del voltaje disruptivo eléctrico de la película aislante eléctrica aunque el polímero P1 tiene una distribución de peso molecular comparativamente amplio. Las películas con una capa base hecha de mezcla de polímero de acuerdo con la invención son adecuadas como películas condensadoras. En comparación con las películas condensadoras conocidas hechas de polipropileno convencional, las películas de acuerdo con la invención, hechas de la mezcla antes descrita muestran un voltaje disruptivo eléctrico más alto que también permanece muy estable a temperaturas aumentadas y es claramente más alto en las películas condensadoras de acuerdo con la técnica antecedente.

10 15 En general, la película contiene 95 a 100% en peso de la mezcla descrita anteriormente en particular 98 a <100% en peso, en cada caso con relación al peso de la capa base así como aditivos convencionales cada uno en cantidades efectivas si es necesario, por ejemplo, agentes de neutralización y estabilizadores. Los aditivos convencionales en el sector de película de empaque como agentes anti-bloqueadores, inhibidores estáticos, lubricantes y pigmentos generalmente no se agregan en términos de uso como películas condensadoras.

20 25 Los compuestos estabilizadores convencionales para etileno, propileno y otros polímeros de α olefina pueden agregarse como estabilizadores. Su cantidad adicional se encuentra entre 0.05 y 2% en peso. Los estabilizadores fenólicos, esteratos alcalinos/alcalino téreos y/o carbonatos alcalinos/alcalino téreos son particularmente adecuados. Los estabilizadores fenólicos se prefieren en una cantidad de 0.05 a 0.6% en peso, en particular 0.1 a 0.5% en peso y con una masa molar de más de 500 g/mol. Pentaeritritol-tetrakis-3-(3,5-di-terciaributil-4-hidroxifenil)-propionato (Irganox 1010) de 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terciaributil-4-hidroxibencil)benceno (Irganox 1330) o 3,5-di-ter-butil-4-hidroxitoluol (BHT) son particularmente ventajosos.

El agente de neutralización es preferiblemente esterato de calcio, en donde son necesarios otros agentes de neutralización convencionales, que no afecten adversamente las propiedades dieléctricas de la película, también pueden introducirse. En general, los agentes de neutralización se agregan en una cantidad de 0.005 a 0.5% en peso, preferiblemente entre 0.005 y 0.1% en peso. Las figuras en % en peso se relacionan con el peso de la capa base.

30 35 40 El grosor total de la película de polipropileno de acuerdo con la invención, puede variar dentro de los límites amplios y depende del uso previsto. Preferiblemente se encuentra en 1 a 20 μm , preferiblemente 2.5 a 15 μm en donde la capa base forma alrededor de 40 a 100% del grosor total. Se encontró que las películas más delgadas con grosores de <5 μm , preferiblemente <3 μm , pueden producirse ventajosamente en particular de mezclas de acuerdo con la invención. El voltaje disruptivo mejorado hace posible una reducción adicional del grosor de la película mientras se mantiene una capacitancia eléctrica constante. De esta manera, la miniaturización de los componentes condensadores se promueve adicionalmente. En usos con grosores convencionales, el voltaje disruptivo aumentado de igual manera ofrece importantes ventajas.

La invención además se refiere a un método para la producción de la película de polipropileno de acuerdo con la invención de acuerdo con el método de coextrusión conocido en sí mismo.

45 50 Dentro del alcance de este método, el procedimiento es que se funde correspondiendo a las capas individuales de la película que son coextruidas a través de un molde plano, la película obtenida así se jala fuera en uno o varios rodillos para el endurecimiento, la película se estira biaxialmente (orientada), la película biaxialmente estirada se coloca en el calor y si es necesario se trata con efecto corona o a la llama en la capa de superficie provista para metalización.

Se prefiere el estiramiento biaxial (orientación) generalmente se lleva a cabo de manera secuencial, en donde el estiramiento biaxial secuencial, en el que se realiza el primer estiramiento longitudinalmente (en la dirección de máquina) y después lateralmente (perpendicular a la dirección de máquina). Un estiramiento simultáneo en la dirección longitudinal lateral es también básicamente posible.

Inicialmente, ya que es convencional en el método de extrusión, el polímero o mejor dicho la mezcla de polímero de las capas individuales se comprime en un extrusor y se licua en donde los aditivos agregados, si es necesario, pueden también contenerse en el polímero o mejor dicho en la mezcla de polímero. Las fusiones entonces se presionan a través

de un molde plano (molde de extrusión de hoja), y la película de múltiples capas adicionada hacia afuera se jala en uno o varios rodillos de alimentación en donde se enfrián y se endurecen.

La película así obtenida entonces se estira a lo largo y a través de la dirección de extrusión llevando a una orientación de las cadenas de molécula. El estiramiento longitudinal se llevará a cabo ventajosamente con la ayuda de dos rodillos que corren a diferentes velocidades correspondientes a la relación de estiramiento deseada y el estiramiento lateral con la ayuda del marco correspondiente. Las relaciones de estiramiento longitudinal se encuentran en la escala de 3.0 a 8.0, preferiblemente 4.0 a 6.5. Las relaciones de estiramiento lateral se encuentran en la escala de 6.0 a 10.0, preferiblemente entre 7 y 9.5.

Después del estiramiento biaxial se encuentra su establecimiento de calor (tratamiento por calor) en donde la película se mantiene por alrededor de 0.1 a 10 s a una temperatura de 100 a 160°C. Después, la película se bobina en la manera convencional con un dispositivo de embobinado.

Se ha probado que es particularmente beneficioso mantener el rodillo o rodillos de alimentación a través de los cuales la película se presiona y se enfriá y endurece a través de un circuito de calentamiento y enfriamiento a una temperatura de 30 a 120°C, preferiblemente entre 60 y 100°C. Las temperaturas de rodillo de alimentación aumentadas ayudan a la formación de β -esferolitas en la pre-película. Estas β -esferolitas generan la dureza de la superficie deseada para las películas eléctricas requeridas por el método como se describe en EP-A-0 497 160.

Antes de que la pre-película se enfrie de esta manera se alimenta hacia la unidad de estiramiento longitudinal, se precalienta convencionalmente a una temperatura de 110 a 160°C, preferiblemente de 120 a 150°C. Este precalentamiento puede llevarse a cabo por medio de rodillos calentados, básicamente; sin embargo, también con otros métodos establecidos, por ejemplo radiadores IR, aire calentado, etc.

Las temperaturas a las que se lleva a cabo el estiramiento longitudinal y lateral dependen de las propiedades deseadas, en particular en la dureza de superficie a la película que se va a generar. En general, el estiramiento longitudinal se lleva a cabo de 120 a 160°C, preferiblemente 130 a 160°C, y el estiramiento lateral de 140 a 180°C, preferiblemente 150 a 170°C.

Después del estiramiento biaxial, preferiblemente una o ambas superficies de la película se/son tratadas por corona, plasma o llama de acuerdo con uno de los métodos conocidos. La intensidad de tratamiento generalmente se encuentra en escala de 34 a 50 mN/m, preferiblemente 36 a 45 mN/m.

En el tratamiento por corona, el procedimiento ventajoso es para la película que se va a llevar entre dos elementos conductores que actúan como electrodos, en donde un voltaje, en su mayoría un voltaje alterno (alrededor 5 a 20 kV y 5 a 30 kHz), se aplica, el cual es tan alto que pueden suceder descargas por aspersión o por corona. Debido al tratamiento por aspersión o por corona, el aire sobre la superficie de película ioniza y reacciona con las moléculas de la superficie de película para que las formaciones polares puedan llevar la matriz de polímero esencialmente no polar.

Para el tratamiento de llama con llama polarizada (cf. US-A-4,622,237), se aplica un voltaje eléctrico alterno entre un quemador (polo negativo) y un rodillo enfriador. El nivel de voltaje aplicado se encuentra entre 400 y 3000 V, preferiblemente se encuentra en una escala de 500 a 2000 V. A través del voltaje aplicado, los átomos ionizados obtienen una aceleración aumentada y chocan con la superficie de polímero con la energía cinética mayor. Los enlaces químicos dentro de la molécula de polímero son más fáciles de romper y la formación radical pasa más rápido. La carga térmica del polímero es más pequeña que en el tratamiento de llama estándar sin aplicación de un voltaje el cual también es adecuado para el pretratamiento de la superficie.

Los siguientes métodos de medición se utilizan para la caracterización de la materia prima y la película:

Índice de flujo de fusión

El índice de flujo de fusión se midió de acuerdo con ISO 1133 a 2.16 kg de carga y 230°C.

Punto de fusión

La medición DSC, máxima de la curva de fusión, velocidad de calentamiento 10 k/min.

Encogimiento:

Los valores de encogimiento longitudinal y lateral se relacionan a la extensión particular en longitud de la película (longitudinal L_0 y lateral Q_0) antes del procedimiento de encogimiento. La dirección longitudinal es la dirección de

- máquina, la dirección lateral se define correspondientemente como la dirección perpendicular a aquella en la que la máquina trabaja. La muestra de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ se encoje en un horno de aire circulante en la temperatura particular (de 10 a 140°C) sobre un periodo de 15 minutos. Entonces, las extensiones de longitud restantes de la muestra una vez más se determinan longitudinalmente y lateralmente (L_1 y Q_1). El encogimiento en % entonces se da como la diferencia de las extensiones de longitud establecidas en relación a las longitudes originales L_0 y Q_0 tiempo 100.

5

$$\text{Encogimiento longitudinal } L_s [\%] = (L_0 - L_1) / L_0 * 100 [\%]$$

$$\text{Encogimiento lateral } Q_s [\%] = (Q_0 - Q_1) / Q_0 * 100 [\%]$$

Este método para determinar el encogimiento longitudinal y lateral corresponde a DIN 40634.

Factor de perdida dieléctrica

- 10 La medición del factor de pérdida dieléctrica ($\tan \alpha$) se lleva a cabo de acuerdo con VDE 0303, parte 4. Las muestras de película se metalizan en ambos lados con aluminio en un dispositivo de metalización al vacío antes de la medición. El tamaño de la superficie de medición F (= superficie metalizada) depende del grosor de la película d :

para un grosor de película d de $\leq 10 \mu\text{m}$ un área de 1 cm^2

para un grosor de película d de $> 10 \mu\text{m}$ un área de 5 cm^2 .

- 15 Una determinación doble se lleva a cabo en cada muestra que se va a analizar y se calcula un valor promedio. Las muestras se dejan en un contenedor de secado. La placa de electrodos más baja consiste en latón. El electrodo superior es cilíndrico y de igual manera consiste en latón. El voltaje de prueba está en 1V. La medición se lleva a cabo en tres frecuencias de 0.1 KHz, 1KHz y 10KHz.

Contenido residual en cenizas:

- 20 Para medir el contenido residual en cenizas, la porción de los llenadores no combustibles se determina cuantitativamente. El contenido residual en cenizas (pérdida de inicio) se calcula a partir del peso de salida de la muestra y el residuo de ignición. El resultado medido se da en ppm. Una muestra de control representativa de aproximadamente 1 kg se toman del material que se va a analizar (granulado/regenerado etc.) El material debe estar limpio y completamente seco; puede requerirse un presecado a aproximadamente 80°C en el horno de aire circulante. Se calientan tres crisoles de porcelana vacíos por al menos 1 hora a una temperatura de 650°C en el horno de crisol y

después del enfriamiento a temperatura ambiente en el deshidratador, se pesan para tener 0.1 mg de precisión. El calentamiento se repite hasta tener la igualdad de peso entre 2 pesajes sucesivos. Después 50 g ($\pm 0.1\text{g}$) de material se pesan en cada crisol y se ponen en un horno de mufla de 650°C . La temperatura en el horno ahora va aumentada a

- 30 1000°C y el calentamiento continua a esta temperatura por al menos una hora. Después del enfriamiento del crisol en el deshidratador se pesa para tener una precisión de 0.1 miligramos. El contenido en cenizas se da en la unidad ppm (partes por millón)= mg/m³. Todos los tres crisoles se evalúan de acuerdo con la siguiente fórmula y los dos valores que difieren al menos se combinan en un valor promedio:

$$\text{ppm} = \text{peso de salida (g)} / \text{peso de entrada (g)} \times 1000000$$

Contenido de cloro

- 35 El contenido de cloro en poliolefinas se mide cuantitativamente por medio del análisis de fluorescencia radiográfica (RFA) de acuerdo con DIN 51 001, parte 1. Se presiona una tableta de granulado/polvo y se calibra con el RFA contra una curva de calibración. La curva de calibración se estableció con la ayuda de 10 muestras de calibración en las que el contenido de cloro se determina de acuerdo con un método independiente (técnica de humedad) (Valores para el contenido de cloro debajo de 5 ppm no se da numéricamente por razones de precisión como valor < 5ppm).

Viscosidad de borde

La determinación de la viscosidad de borde se lleva a cabo de acuerdo con ISO 1628-3 en dekalín a 135°C.

Determinación de peso molecular

La masa molar promedio y la disposición de masa promedio se determinaron con base en DIN 55 672, parte 1 por medio de la cromatografía de penetración de gel. En lugar de THF, el ortodiclorobenceno se utilizó como un agente de elusión. Ya que los homopolímeros que se van a investigar no son solubles a temperatura ambiente, la medición total se lleva a cabo en una temperatura aumentada (a 135°C).

Porción isotáctica

La porción isotáctica del homopolímero puede caracterizarse aproximadamente por la fracción insoluble de la materia prima en n-heptano. Convencionalmente, una extracción soxlet se lleva a cabo con n-heptano en ebullición, en donde es ventajoso llenar el soxlet con un comprimido en lugar de granulado. El grosor del comprimido no debe exceder los 500 micrómetros. Es de importancia decisiva para el establecimiento cuantitativo de la porción insoluble en n-heptano del homopolímero que se garantice un tiempo de extracción suficiente de 8 a 24 horas.

La definición de operación de la porción isotáctica PP_{iso} en por ciento se da por la relación del peso de la fracción seca e insoluble en n-heptano para el peso de entrada:

$$15 \quad PP_{iso} = 100x \text{ (fracción insoluble en n-heptano/peso de entrada)}$$

Un análisis del extracto de n-heptano muestra que no consiste en homopolímeros de popileno puramente atácticos como una regla. En extracción, los oligómeros alifáticos y olefínicos en particular oligómeros isotácticos, así como aditivos posibles como por ejemplo resina de hidrocarburo hidratado y cera también se establecen.

Determinación del índice de isotaxia de cadena relacionada con tríadas II (tríadas)20 Pruebas de preparación y mediciones

Se pesaron 60 a 100 miligramos de polipropileno en un tubo de ensayo 10 mm NMR. Después de la adición de un solvente hecho de hexaclorobutadieno (C_4Cl_6) y tetracloroetano deuterado ($C_2D_2Cl_4$), la suspensión se mantuvo a aproximadamente 140°C hasta que se obtuvo una solución homogénea. El método de disolución se aceleró por la mezcla con una vara de vidrio. La absorción del espectro de ^{13}C -NMR sucede a una temperatura elevada (como una regla, 373K) bajo condiciones estándar (cuantitativamente a la mitad).

Evaluación del espectro ^{13}C -NMR

Para describir las estadísticas de configuración (horario de 24 horas) de polipropileno, se combinaron tres unidades de monómero con tríadas. En una tríada, se observó la configuración de los grupos de metilo próximos desde el grupo de metilo medio. Si los tres grupos de metilo tienen la misma configuración entonces es una tríada mm.

30 Si la configuración de los grupos de metilo previos y siguientes es el mismo, pero diferentes a grupos CH_3 medio entonces es una tríada rr.

Dos disposiciones adicionales son posibles: mr y rm. Sin embargo, no pueden distinguirse, ya que ambas direcciones a lo largo de la cadena de polímero son de igual valor. Éstas se resumen como tríadas mr.

Las varias tríadas pueden distinguirse por su desplazamiento químico diferente en el espectro ^{13}C -NMR.

35 Escala de tríadas mm approx. 20.8 – approx. 22.2 ppm

Escala de tríadas mr approx. 20.0 – approx. 20.8 ppm

Escala de tríadas rr approx. 19.2 – approx. 20.0 ppm

Las intensidades de las señales de tríada se comparan por el cálculo del llamado índice de isotaxia de cadena relacionada con tríadas II:

$$40 \quad II \text{ (tríadas)} = (I_{mm} + 0.5 I_{mr}) / (I_{mm} + mr + I_{rr}) * 100$$

En donde I_{mm} , I_{mr} y I_{rr} son integrales de los grupos de señales colocadas.

Referencias:

NMR-spectroscopy y polimer microstructure by Alan E. Tonelli, 1989, VCH

Determinación de la isotaxia de mesopentadieno (también llamada fracción de mesopentadieno (mmmm))

- 5 La determinación de la isotaxia se lleva a cabo como en las siguientes publicaciones: T. Hayashi, Y. Inoue, R. Chujo and T. Asakura, Polymer 29 138-43 (1988), así como Chujo R, et al, Polymer 35 339 (1994). El espectro C¹³ NMR se midió con un espectrómetro Bruker 400 MHz a 130°C. Las mezclas se disolvieron en 1,2,4-triclorobencen/bencen-D6 (90/10 p/p).

La invención ahora se describe con base en las siguientes modalidades ejemplares:

Ejemplo 1

- 10 Una película de una sola capa transparente con un grosor total de 70. μm se produjo por la extrusión y la orientación subsecuente en las direcciones longitudinal y lateral. La capa tuvo la siguiente composición:

aprox. 95% en peso del polipropileno isobáctico alto P1 de la compañía Borealis (name: Borcelan (R) HB 300 Bf).

aprox. 5% en peso de P2 (HMS).

0.45% en peso de estabilizador fenolico Irganox 1010

- 15 0.0075% en peso de agente de neutralización de estearato Ca.

El polipropileno isotáctico alto P1 tuvo una isotaxia de meso-pentadieno (mmmm) medida por medio de espectroscopia ¹³C-NMR de 97.4, un contenido de cloro de <5 ppm y un contenido en cenizas de 20 ppm. La porción insoluble en n héptano del polipropileno llegó 1.7% (porción isotáctica PP iso 98.3%). El peso molecular promedio Mn llegó a 64,600 g/mol y Mp 392, 150 g/mol (medido por medio de GPC) correspondiente a una distribución de peso molecular Mp/Mn de 6.07. El índice de flujo de fusión MFI (230°C y 2.16kp) llegó a 1.45g/10 min y el punto de fusión a 165°C.

Producción de polímero propileno P2 con índice de ramificación ≤ 0.90.

En un primer paso, un polímero de propileno lineal se produce en una polimerización de propileno de un solo paso en una columna de burbuja tipo bucle. Se utilizó un catalizador Ziegler-Natta; la temperatura de reacción llegó a 70°C. La concentración de propileno e hidrógeno se escogió para que resultara MFI_{230/0.16} de 5.0 g/10 min.

- 25 El polvo obtenido del método de polimerización anterior se cargó a 100°C por 15 minutos con 0.25% en peso de ter-butilperoxiisopropilcarbonato y 0.5% en peso de butadieno. La mezcla se calentó a una temperatura de 200°C en una atmósfera inerte (nitrógeno) y después se calentó a 230 °C y se granuló. El polímero P2 obtenido muestra un MFI_{230/0.16} de 7.2 g/10 min y un índice de ramificación g' de 0.8.

- 30 Las condiciones de producción en los pasos metodológicos individuales para la producción de la película orientada biaxialmente fueron:

Extrusión: temperatura de 250°C

Temperatura de rodillo de alimentación: 86°C

Estiramiento longitudinal: temperatura de precalentamiento: 136°C

Temperatura de estiramiento longitudinal: 148°C

- 35 Relación de estiramiento longitudinal: 5.0

Estiramiento lateral: temperatura: 163°C

Relación de estiramiento lateral: 9.6

Colocación: temperatura: 130°C

Convergencia: 12.5%

La relación de estiramiento lateral dada es un valor efectivo. Este valor efectivo puede calcularse a partir del área de película de extremo reducido por dos veces el ancho de la banda de borde dividido entre el ancho de la película estirada longitudinalmente la cual es de igual manera reducida dos veces el ancho de banda de borde.

Ejemplo 2

- 5 Se produjo una película como se describe en el ejemplo 1. Sólo se cambió la composición de la capa. La porción de P2 se aumentó a 10% en peso con relación a la capa, la porción P1 correspondiente llegó a 90% en peso. Las condiciones de producción de la película no cambiaron.

Ejemplo Comparativo 1

- 10 Se produjo una película como se describió en el ejemplo 1. Sólo en la composición de la capa cambió. La capa ahora consistió sólo en polipropileno isotáctico alto P1 con estabilizador y agente de neutralización. Las condiciones con la producción de la película no cambiaron.

Ejemplo Comparativo 2

- 15 Se produjo una película como se describió en el ejemplo 1. En vez de polipropileno isotáctico alto P1 con Mp/Mn de 6.07, un polipropileno con una isotaxia de meso-pentadieno de aproximadamente 93% y un Mp/Mn de aproximadamente 6. Las relaciones de cantidades de los componentes P1 y P2 no cambiaron. Las condiciones con la producción de la película de igual manera no cambiaron.

CUADRO 1

BDV en V/ μ m	Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo comparativo	
	Voltaje alterno	Voltaje directo	Voltaje alterno	Voltaje directo	Voltaje alterno	Voltaje directo
Temperatura de voltaje						
23°C	550	855	537	825	459	835
100°C	514	813	415	746	374	664
125°C	356	734			310	615

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Película aislante eléctrica biaxialmente orientada que está hecha de una capa base y al menos una capa de recubrimiento en donde la capa base contiene una mezcla de un polipropileno P1 y un polipropileno diferente P2, en donde el polipropileno P1 es un polipropileno lineal y tiene un $M_p/M_n > 5$ y una isotaxia de meso-pentadieno de al menos 95% y el polipropileno P2 tiene una ramificación de cadena larga.
- 10 2.- La película aislante eléctrica de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque el índice de ramificación g' del polipropileno P2 se encuentra en la escala de 0.6 a 0.9.
- 15 3.- La película aislante eléctrica de conformidad con la reivindicación 1 y/o 2, caracterizada además porque la película contiene 95 a 100% en peso de la mezcla.
- 20 4.- La película aislante eléctrica de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada además porque la mezcla contiene >50 a <100% en peso de P1 y 0 a <50% en peso de P2.
- 25 5.- La película aislante eléctrica de conformidad con la reivindicación 4, caracterizada además porque la mezcla contiene de 70 a 99% en peso de P1 y 1 a 30% en peso de P2.
- 15 6.- La película aislante eléctrica de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada además porque el polipropileno P1 tiene un índice de isotaxia de cadena relacionada con tríadas de >95%, preferiblemente >95 – 99.9%.
- 20 7.- La película aislante eléctrica de conformidad con la reivindicación 1 a 6, caracterizada además porque la mezcla de P1 y P2 tiene un contenido en cenizas de <50ppm y un contenido de cloro de como máximo 10ppm.
- 20 8.- La película aislante eléctrica de conformidad con la reivindicación 7, caracterizada además porque la mezcla de P1 y P2 tiene un contenido en cenizas de 10 a 40ppm y un contenido de cloro de >0 a 5ppm.
- 25 9.- La película aislante eléctrica de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada además porque la película está metalizada en su superficie en uno o ambos lados.
- 25 10.- La película aislante eléctrica de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada además porque tiene un grosor de como máximo 20 μm .
- 25 11.- Uso de la película aislante eléctrica de una o varias de las reivindicaciones 1 a 10 como una película dieléctrica en condensadores.
- 25 12.- Un condensador que contiene una película aislante eléctrica de una o varias de las reivindicaciones 1 a 11.
- 25 13.- Un proceso para producir una película aislante eléctrica como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 según el método de extrusión.