

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 771 153**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
H01G 4/33 (2006.01)
H01G 4/18 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2014** **E 14184408 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019** **EP 2995641**

54 Título: **Composición de polipropileno para película de capacitor**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.07.2020

73 Titular/es:
BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:
GITSAS, ANTONIS;
GLOGER, DIETRICH;
BRAUN, HERMANN;
WOLFSCHWENGER, JOHANNES y
JACOBS, FRANCISCUS

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 771 153 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).

DESCRIPCIÓN

Composición de polipropileno para película de capacitor

5 La presente invención se refiere a una composición de polipropileno con elaborabilidad mejorada y resistencia térmica para su uso en una película de capacitor, así como también una película colada y una película con orientación biaxial para el uso como película de capacitor que comprende dicha composición de polipropileno.

10 El polipropileno se usa en muchas aplicaciones y es, por ejemplo, el material de elección en el campo de los capacitores de película ya que su cadena carece de cualquier tipo de grupos polares que se orientan bajo tensión de campo eléctrico. Recientemente, diversos tipos de equipos eléctricos han incorporado inversores, y junto con esta tendencia, ha crecido de la demanda de capacitores de tamaño más pequeño y mejora capacitancia. Debido a estos requisitos de mercado, preferentemente se usan películas de polipropileno con orientación biaxial (BOPP), que son más finas y mejores en cuanto a propiedades mecánicas y propiedades eléctricas, en el campo de las aplicaciones de capacitores.

15 Las películas de capacitores deben soportar condiciones extremas tales como elevadas temperaturas y deben tener una elevada resistencia de ruptura eléctrica. Adicionalmente, se aprecia que las películas de capacitor poseen buenas propiedades mecánicas tales como elevada tenacidad y también elevadas temperaturas de operación. Más del 43 % del total de calidades de películas de capacitor, concretamente para aplicaciones de energía tales como soldadura, vehículos eléctricos, trenes, hornos, molinos de viento, paneles solares etc., usa resinas de polipropileno altamente isotáctico (HIPP), Aparte de la contracción equilibrada y la rugosidad superficial optimizada, la principal ventaja asociada a la elevada isotacticidad es la elevada resistencia térmica de la película final, relativa a la elevada cristalinidad, la elevada temperatura de comienzo de la fusión y la elevada temperatura de fusión máxima. Por tanto, los últimos esfuerzos en el campo están mejorando la cristalinidad y la resistencia térmica del material. Por ejemplo, se describió en el documento EP 2701165 A1 y en el documento EP 2684676 A1 que el polipropileno que tiene una cadena principal con ramificaciones laterales, que se sabe que mejora el proceso de cristalización de polipropileno lineal, está presente en la resina de polipropileno para aumentar la temperatura de fusión y la resistencia térmica de la película de BOPP final.

20 Sin embargo, el aumento de la cristalinidad y el punto de fusión de la resina de base asociados a la adición de polipropileno ramificado convierte al material en más tenaz y normalmente reduce la rugosidad, es decir, el estiramiento hasta rotura, de la película de BOPP preparada a partir de dicha resina. Esto provoca desventajas serias durante el proceso de producción de BOPP, por ejemplo, mayor probabilidad de ruptura de la película durante la producción de BOPP.

25 Por tanto, existe una demanda en la técnica para proporcionar composiciones de polipropileno mejoradas para su uso en una película de capacitor. Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de polipropileno que se caracteriza por una elevada resistencia térmica, es decir, elevadas temperaturas de fusión y cristalización así como también elaborabilidad mejorada durante la producción de BOPP, en comparación con la técnica anterior. Preferentemente, las películas de BOPP que comprenden dicho polipropileno también tendrías un resistencia de ruptura dieléctrica mejorada.

30 La presente invención se basa en el descubrimiento de se pueden lograr buena resistencia térmica y buena elaborabilidad mediante la combinación de nucleación beta de polipropileno con elevada pureza con polipropileno ramificado de cadena larga.

De este modo, la presente invención va destinada a una composición de polipropileno que comprende

- 50 a) un 95,0-99,9 % en peso de homopolímero de propileno (A) que tiene
- (i) un caudal de fluidez MFR_2 (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 1,5-10 g/10 minuto
 - 55 (ii) un contenido de cenizas < 60 ppm
- b) un 0,1-5,0 % en peso de polipropileno (B) ramificado de cadena larga, y
- 60 c) hasta 1000 ppm de agente de nucleación beta

En la composición anterior, el agente de nucleación beta actúa para aumentar la tenacidad de la composición, que se logra provocando que al menos una parte del polipropileno cristalice en la modificación hexagonal o seudo hexagonal beta, mientras que el polipropileno (B) ramificado de cadena larga es responsable de una mayor cristalización y temperatura de fusión de la composición. Se ha descubierto que dicha composición de polipropileno proporciona a la película de BOPP preparada a partir de la misma una mejor elaborabilidad y, sorprendentemente, también una resistencia mejorada de ruptura eléctrica.

A continuación, se describe la presente invención con más detalle.

5 Las composiciones de polipropileno de acuerdo con la invención pueden contener hasta un 99,9 % de homopolímero de propileno (A). Esto es aproximadamente el contenido máximo razonable del componente A donde las respectivas cantidades de los componentes restantes todavía son suficientemente elevados para lograr los efectos deseados.

10 Por consiguiente, las composiciones de polipropileno preferidas de la invención comprenden un 95,0-99,9, preferentemente un 96,0-99,9 % en peso, más preferentemente un 97,0-99,9 % en peso, tal como un 98,5-99,0 % en peso de homopolímero de polipropileno (A) y un 0,1-5,0 %, preferentemente un 0,1-4,0 %, más preferentemente un 0,1-3,0 %, tal como un 0,1-1,5 % en peso de polipropileno (B) ramificado de cadena larga.

15 El término homopolímero usado en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, en al menos el 99,5 % en peso, más preferentemente en al menos el 99,8 % en peso, de unidades propileno. En una realización preferida únicamente se detectan las unidades de propileno en el homopolímero de propileno (H-PP). El contenido de comonomero se puede determinar por medio de espectroscopía de RMN ¹³C, como se describe a continuación en los ejemplos.

20 Adicionalmente, se aprecia que el homopolímero de propileno (A) es un polipropileno lineal.

25 Asimismo, es preferible que el homopolímero de propileno (A) de la presente invención tenga un caudal de fluidez (MRR) concreto en un intervalo específico. El caudal de fluidez medido bajo una carga de 2,16 kg a 230 °C (ISO 1133) viene indicado como MFR₂ (230 °C). Por consiguiente, es preferible que en la presente invención el homopolímero de polipropileno (A) tenga un MFR₂ (230 °C) de al menos 1,5 g/10 minutos, más preferentemente de al menos 2,5 g/10 minutos. Por consiguiente, se aprecia que MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 del homopolímero de polipropileno (A) está dentro del intervalo de 1,5 a 10,0 g/10 minutos, más preferentemente dentro del intervalo de 2,5 a 6,0 g/10 minutos, tal como dentro del intervalo de 2,5 a 4,5 g/10 minutos.

30 Asimismo, también es preferible que la composición de polipropileno de la presente invención tenga un caudal de fluidez (MFR) concreto en el intervalo específico. Por consiguiente, es preferible que en la presente invención la composición de polipropileno tenga un MFR₂ (230 °C) de al menos 1,5 g/10 minutos, más preferentemente de al menos 2,5 g/10 minutos. Por consiguiente, se aprecia que MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 de la composición de polipropileno está dentro del intervalo de 1,5 a 10,0 g/10 minutos, más preferentemente dentro del intervalo de 2,5 a 6,0 g/10 minutos, tal como dentro del intervalo de 2,5 a 4,5 g/10 minutos.

35 Un aspecto importante de las películas de capacitor es el bajo contenido en ceniza, en caso contrario las propiedades dieléctricas se ven afectadas de forma negativa. Por consiguiente, se aprecia, que el contenido de ceniza del homopolímero de polipropileno (A) es bastante bajo, es decir, tiene un contenido de ceniza medido de acuerdo con ISO 3451-1 (1997) igual o menor que 60 ppm, más preferentemente igual o menor que 50 ppm, más preferentemente igual o menor que 40 ppm, más preferentemente igual o menor que 30 ppm, tal como dentro del intervalo de 10 a 50 ppm. También se aprecia, que el contenido de ceniza de toda la composición de polipropileno es bastante bajo, es decir, tiene un contenido de ceniza medido de acuerdo con ISO 3451-1 (1997) igual o menor que 60 ppm, más preferentemente igual o menor que 50 ppm, más preferentemente igual o menor que 40 ppm, más preferentemente igual o menor que 30 ppm, tal como dentro del intervalo de 10 a 50 ppm.

45 Normalmente 1 ppm del aditivo corresponde a 1 mg de aditivo en 1 kg de la composición de polipropileno.

50 En una realización preferida de la presente invención, el homopolímero de polipropileno (A) es altamente isotáctico. Por consiguiente, se aprecia que el homopolímero de polipropileno (A) tiene una isotacticidad de elemento pentavalente bastante elevada <mmmm>, es decir, mayor que un 96,0 % en moles, más preferentemente mayor que un 97,0 % en moles. Preferentemente, la isotacticidad <mmmm> del homopolímero de polipropileno (A) está dentro del intervalo de un 96,0 a un 99,5 % en moles, preferentemente dentro del intervalo de un 96,0 a un 98,5 % en moles, aún más preferentemente dentro del intervalo de un 97,0 a un 98,0 % en moles.

55 Los polipropilenos comercialmente disponibles en principio útiles para los capacitores se caracterizan por un contenido de soluble en xileno frío (XCS) bastante bajo. Por tanto, en una realización preferida adicional de la presente invención, el homopolímero de polipropileno (A) de la presente invención se caracteriza por un contenido soluble en xileno frío (XCX) bastante bajo, es decir, por un contenido soluble en xileno frío (XCX) igual o menor que un 2,0 % en peso, más preferentemente igual o menor que un 1,8 % en peso, aún más preferentemente igual o menor que un 1,6 % en peso. De este modo, se aprecia de forma particular que el homopolímero de polipropileno (A) de la presente invención tiene un contenido soluble en xileno frío (XCS) dentro del intervalo de un 0,3 a igual o menor que un 2,0 % en peso, más preferentemente dentro del intervalo de un 0,3 a igual o menor que un 1,8 % en peso, aún más preferentemente dentro del intervalo de un 0,4 a igual o menor que un 1,6 % en peso.

65 La cantidad de soluble en xileno frío (XCS) adicionalmente indica que el homopolímero de polipropileno (A) está preferentemente libre de cualquier componente polimérico elastomérico, tal como un caucho de etileno y propileno.

En otras palabras, el polipropileno (PP) no debe ser un polipropileno heterofásico, es decir, un sistema que consiste en una matriz de polipropileno en la que se dispersa una fase elastomérica. Dichos sistemas se caracterizan por un contenido soluble en xileno frío bastante elevado.

5 La expresión "polipropileno ramificado de cadena larga" usada en la presente invención se refiere a un polipropileno ramificado que difiere de un polipropileno lineal en que la cadena principal de polipropileno tiene cadenas laterales mientras que un polipropileno no ramificado, es decir un polipropileno lineal, no tiene cadenas laterales. Las cadenas laterales tienen un impacto significativo en la reología del polipropileno. Por consiguiente, los polipropilenos lineales y los polipropilenos ramificados se pueden distinguir claramente por su comportamiento de flujo bajo tensión.

10 La ramificación se puede lograr mediante el uso de catalizadores específicos, es decir, catalizadores específicos de sitio único, o mediante modificación química. Con respecto a la preparación del polipropileno ramificado obtenido por medio del uso de un catalizador específico, se hace referencia al documento EP 1 892 264. Con respecto al polipropileno ramificado obtenido por medio de modificación química, se hace referencia al documento EP 0 879 830 A1. En tal caso, el polipropileno ramificado también se denomina polipropileno de elevada resistencia en masa fundida. El polipropileno ramificado de cadena larga de acuerdo con la presente invención se obtiene por medio de modificación química como se describe con más detalle a continuación y, con ello, es un polipropileno de alta resistencia en masa fundida (HMS-PP). Por tanto, las expresiones "polipropileno ramificado de cadena larga" y "polipropileno de elevada resistencia en masa fundida (HMS-PP)" se pueden interpretar en la presente invención como sinónimos.

15 Por tanto, el polipropileno (B) ramificado de cadena larga, es decir, el polipropileno de elevada resistencia en masa fundida (HMS-PP), de la presente invención tiene una resistencia en masa fundida F30 de más de 15,0 cN y una extensibilidad en masa fundida v30 de más de 200 mm/s, preferentemente una resistencia en masa fundida F30 dentro del intervalo de 15,0 a 50,0 cN, más preferentemente de 20,0 a 45,0 cN, tal como de 25,0 a 40,0 cN, y una extensibilidad en masa fundida v30 dentro del intervalo de 200 a 300 mm/s, preferentemente de 215 a 285 mm/s, más preferentemente de 235 a 275 mm/s, con el fin de proporcionar una composición de polipropileno resultante con buen efecto de endurecimiento por deformación. La resistencia en masa fundida F30 y la extensibilidad en masa fundida v30 se miden de acuerdo con ISO 16790:2005.

20 El polipropileno ramificado de cadena larga (B) se puede producir por medio de cualquier número de procesos, por ejemplo, mediante tratamiento del polímero de propileno no modificado con descomposición térmica de agentes formadores de radicales y/o mediante tratamiento con radiación ionizante, donde ambos tratamientos pueden opcionalmente venir acompañados o seguidos de un tratamiento con monómeros etilénicamente insaturados bi o multifuncionales, por ejemplo, butadieno, isopreno, dimetilbutadieno, divinilbenceno o trivinilbenceno.

25 "Etilénicamente insaturado bifuncional", tal y como se usa anteriormente, significa la presencia de dos enlaces dobles no aromáticos, como, por ejemplo, en divinilbenceno o ciclopentadieno. Únicamente, dichos compuestos etilénicamente insaturados bifuncionales se usan de manera que se pueden polimerizar con ayuda de radicales libres. El monómero bifuncionalmente insaturado, en su estado químicamente unido, es realmente "insaturado", debido a que dos enlaces dobles se usan cada uno para un enlace covalente con las cadenas poliméricas del polipropileno lineal.

30 Los ejemplos de polipropileno ramificado de cadena larga (B), son en particular:

- 35 • polipropilenos modificados por medio de reacción con compuestos bismaleimido en la masa fundida (documentos EP-A-0 574 801 y EP-A-0 574 804)
- 40 • polipropilenos modificados por medio de tratamiento con radiación ionizante (documento EP 0 190 889 A2)
- 45 • polipropilenos modificados por medio de tratamiento con peróxidos en fase sólida (documento EP 0 384 431 A2) o en fase fundida (documento EP 0 142 724 A2),
- 50 • polipropilenos modificados por medio de tratamiento con monómeros etilénicamente insaturados bifuncionales bajo la acción de radiación ionizante (documento EP-A-0 678 527),
- 55 • polipropilenos modificados por medio de tratamiento con monómeros etilénicamente insaturados bifuncionales en presencia de peróxidos en masa fundida (documentos EP-A-0 688 817 y EP-A-0 450 342).

60 A partir del listado anterior, se prefieren estos polipropilenos ramificados de cadena larga (B), que se obtienen por medio de tratamiento con peróxidos, especialmente cuando van seguidos de un tratamiento con monómeros etilénicamente insaturados bifuncionales.

65 Un polipropileno ramificado de cadena larga preferido (B) se obtiene por medio de mezcla de un polipropileno lineal con un 0,01 a un 3 % en peso de un peróxido orgánico que se puede descomponer térmicamente en condiciones de fusión del polipropileno y calentamiento y fusión de la mezcla.

Un polipropileno ramificado de cadena larga aún más preferido (B) se obtiene por medio de mezcla de un polipropileno lineal con

- 5 un 0,01 a un 3 % en peso de un peróxido orgánico que se puede descomponer térmicamente en condiciones de fusión del polipropileno y con un 0,2 a un 3 % en peso de un monómero etilénicamente insaturado bifuncional y calentamiento y fusión de la mezcla.

- 10 El monómero etilénicamente insaturado bifuncional se puede añadir en cualquier momento antes o durante el calentamiento y fusión de la mezcla de polipropileno/peróxido. El monómero bifuncional también se puede añadir al polipropileno lineal antes de mezclar con el peróxido.

- 15 De acuerdo con una realización preferida, el monómero bifuncional está en estado gaseoso o líquido absorbido por el polipropileno - aún sólido -.

- 20 De acuerdo con un método preferido, el polipropileno ramificado de cadena larga (B) se prepara por medio de mezcla de un polímero de propileno lineal en forma de partículas con una cantidad de un 0,05 a un 3 % en peso, basado en el polímero de propileno lineal, de un peróxido orgánico que se puede descomponer térmicamente en condiciones de fusión del polipropileno (peróxidos de acilo, peróxidos de alquilo, perésteres y/o peroxicarbonatos). Opcionalmente, los peróxidos se pueden solvatar en un disolvente inerte. La mezcla se lleva a cabo a temperaturas de 30-100 °C, preferentemente de 60-90 °C.

- 25 La mezcla con el(los) peróxido(s) va seguida del contacto de la mezcla de polipropileno/peróxido con el(los) monómero(s) etilénicamente insaturado(s) bifuncional(es). El monómero bifuncional puede estar en estado gaseoso o líquido y se puede aplicar en forma pura o diluida, por ejemplo, diluido con un gas inerte o solvatado en un disolvente orgánico. Se permite la absorción del monómero bifuncional por parte del polipropileno en forma de partículas a una temperatura de 20 a 120 °C, preferentemente de 60 a 100 °C. Los tiempos de sorción prácticos son de 10 a 1000 s, prefiriéndose de 60 a 600 s. Normalmente, esto resulta en una cantidad absorbida de monómero bifuncional de un 0,01 a un 10 % en peso, respectivamente de un 0,05 a un 2 % en peso, basado en el polímero de propileno lineal.
- 30

- 35 La mezcla de polipropileno/peróxido/monómero se calienta posteriormente y se funde en una atmósfera que comprende gas inerte, por ejemplo, N₂, y/o el monómero bifuncional, a partir de la temperatura de sorción hasta 210 °C. Esto provoca que los peróxidos se descompongan y que generen radicales libres en las cadenas poliméricas de propileno que reaccionan con los monómeros bifuncionales.

- La masa fundida se calienta hasta 280 °C con el fin de retirar los monómeros que no han reaccionado y los productos de descomposición y finalmente, la masa fundida se peletiza.

- 40 El polipropileno lineal comprende homopolímeros de propileno, copolímeros de propileno y etileno y/o α -olefinas con 4 a 18 átomos de carbono y mezclas de dichos homo- y copolímeros. De acuerdo con una realización preferida de la presente Invención, el polipropileno ramificado de cadena larga (B) se prepara a base de un homopolímero de propileno con bajo contenido en ceniza, preferentemente un contenido de ceniza < 60 ppm.

- 45 De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, el polipropileno ramificado de cadena larga (B) se prepara a base del homopolímero de propileno (A), siendo el homopolímero de propileno (A) lineal.

El polímero de propileno lineal en forma de partículas puede tener la forma de polvo, gránulos o grava.

- 50 Preferentemente, el proceso anteriormente descrito es un método continuo, que se lleva a cabo en reactores continuos, mezcladores, amasadores y extrusores. No obstante, la producción por lotes del polímero de propileno modificado también resulta viable.

- 55 Preferentemente, los monómeros bifuncionales se absorben por parte del polímero de propileno lineal a partir de la fase gaseosa.

Preferentemente, los monómeros etilénicamente insaturados bifuncionales son dienos C₄ a C₁₀ y/o compuestos divinílicos C₇ a C₁₀. Se prefieren especialmente butadieno, isopreno, dimetil-butadieno o divinilbenceno.

- 60 Los siguientes peróxidos son apropiados para el proceso descrito anterior:

- peróxidos de acilo, tales como peróxido de dibenzoilo, peróxido de benzoilo, peróxido de 4-clorobenzoilo, peróxido de 3-metoxibenzoilo y peróxido de metilbenzoilo;
 - peróxidos de alquilo tales como peróxido de alilo y terc-butilo, 2,2-di(*terc*-butilperoxi)butano, peróxido de di-*terc*-amilo, 1,1-bis(*terc*-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4-bis(*terc*-butilperoxi)valerato de n-butilo, peróxido de
- 65

diisopropilaminometil terc-amilo, peróxido de dimetilaminometil terc-amilo, peróxido de dietilaminometil terc-butilo, peróxido de dimetilamino metil terc-butilo, 1,1-di(*terc*-amilperoxi) ciclohexano, peróxido de terc-amilo, peróxido de terc-butil cumilo, peróxido de metil isobutil cetona, 2,2-di(4,4-di(*terc*-butilperoxi)ciclohexil)propano, peróxido de

- 5
- perésteres y peroxicarbonatos, tales como peroxiacetato de terc-butilo, peroxidietilacetato de terc-butilo, peracetato de cumilo, perpropionato de cumilo, peracetato de ciclohexilo, peradipato de di-terc-butilo, perazolato de di-terc-butilo, perglutarato de di-terc-butilo, perftalato de di-terc-butilo, persebacato de di-terc-butilo, perpropionato de 4-nitrocumilo, perbenzoato de 1-feniletilo, nitroperbenzoato de feniletilo, percarboxilato de terc-butil biciclo[2.2.1]heptano, 4-carbometoxi perbutirato de terc-butilo, carbonato de terc-amil peroxi 2-etilhexilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, percarboxilato de terc-butil ciclobutano, 1,4-di(*terc*-butilperoxicarbo)ciclohexano, 1,1-di(*terc*-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di(*terc*-butilperoxi)ciclohexano, ciclohexilperoxicarboxilato de terc-butilo, ciclopentilpercarboxilato de terc-butilo, ciclopropanopercarboxilato de terc-butilo, dimetilpercinamato de terc-butilo, 2-(2,2-difenilvinil)perbenzoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, 4-metilperbenzoato de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, pernaftoato de terc-butilo, carbonato de terc-butilperoxi isopropilo, carbonato de terc-butilperoxi 2-etilhexilo, pertoluato de terc-butilo, percarboxilato de terc-butil 1-fenilciclopropilo, 2-propilperpenten-2-oato de terc-butilo, 1-metilciclopropilpercarboxilato de terc-butilo, 4-nitrofenilperacetato de terc-butilo, peroxicarbamato de terc-butil nitrofenilo, N-succinimido percarboxilato de terc-butilo, percrotonato de terc-butilo, ácido terc-butilpermaleico, permetacrilato de terc-butilo, peroctoato de terc-butilo, peroxiisobutirato de terc-butilo, peracrilato de terc-butilo, perpropionato de terc-butilo;

y mezclas de estos peróxidos.

- 25 De forma particular se prefieren peróxido de dibenzoilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peroxidietilacetato de terc-butilo, 1,4-di(*terc*-butilperoxicarbo)ciclohexano, peroxiisobutirato de terc-butilo, 1,1-di(*terc*-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, peróxido de metil isobutil cetona, 2,2-di(4,4-di(*terc*-butilperoxi)ciclohexil)propano, 1,1-di(*terc*-butilperoxi)ciclohexano, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, carbonato de terc-amil peroxi 2-etilhexilo, 2,2-di(*terc*-butilperoxi)butano, carbonato de terc-butilperoxi isopropilo,
- 30 carbonato de terc-butilperoxi 2-etilhexilo, peroxiacetato de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peróxido de di-terc-amilo y mezclas de los mismos.

Estos peróxidos resultan preferidos, debido a que se apreció que su modo de acción es un compromiso entre degradación de reducción de longitud de cadena de polímero, lo cual resultan indeseable en este ejemplo, y ramificación de cadena larga deseada.

35

Por consiguiente, la composición de polipropileno comprende agentes de nucleación beta con una cantidad preferida de hasta 1000 ppm, tal como 500 ppm, más preferentemente hasta 100 ppm, aún más preferentemente hasta 50 ppm, aún más preferentemente hasta 20 ppm, aún más preferentemente hasta 10 ppm como componente adicional.

40

La expresión "agente de nucleación beta" se refiere a cualquier agente de nucleación que resulte apropiado para inducir cristalización de polímeros de propileno en modificación hexagonal o pseudo-hexagonal. Las mezclas de dichos agentes de nucleación también se pueden emplear.

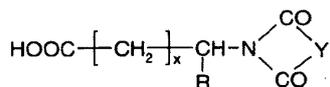
- 45 Los tipos apropiados de agentes de nucleación beta son compuestos de diamida de tipo derivado de ácido dicarboxílico procedentes de C5-C8-cicloalquil monoaminas o monoaminas C6-C12 aromáticas y ácidos dicarboxílicos C5-C8-alifáticos, C5-C8-cicloalifáticos o C6-C12-aromáticos, por ejemplo,
- 50 compuestos de N,N'-di-C5-C8-cicloalquil-2,6-naftalen dicarboxamida tales como N,N'-dicrolohexil-2,6-naftalen dicarboxamida y N,N'-dicroloctil-2,6-naftalen dicarboxamida, compuestos de N,N'-di-C5-C8-cicloalquil-4,4-bifenildicarboxamida tales como N,N'-dicrolohexil-4,4-bifenildicarboxamida y N,N'-dicrolopentil-4,4-bifenildicarboxamida,
- 55 compuestos de N,N'-di-C5-C8-cicloalquil-tereftalamida tales como N,N'-dicrolohexil-tereftalamida y N,N'-dicrolopentil-tereftalamida, compuestos de N,N'-di-C5-C8-cicloalquil-1,4-ciclohexandicarboxamida tales como N,N'-dicrolohexil-1,4-ciclohexandicarboxamida y N,N'-dicrolohexil-1,4-ciclopentandicarboxamida,
- 60 compuestos de diamida de tipo derivado de diamina de ácidos monocarboxílicos de C5-C8-cicloalquilo o ácidos monocarboxílicos C6-C12-aromáticos y diaminas C5-C8-cicloalifáticas o C6-C12-aromáticas, por ejemplo, compuestos de N,N'-C6-C12-arilen-bis-benzamida tales como N,N'-p-fenilen-bis-benzamida y N,N'-1,5-naftalen-bis-benzamida, compuestos de N,N'-C5-C8-cicloalquil-bis-benzamida tales como
- 65 N,N'-1,4-ciclopentan-bis-benzamida y N,N'-1,4-ciclohexan-bis-benzamida, compuestos de N,N'-p-C6-C12-arilen-bis-C5-C8-cicloalquilcarboxamida tales como

N,N'-1,5-naftalen-bis-ciclohexancarboxamida y
 N,N'-1,4-fenilen-bis-ciclohexancarboxamida, y
 compuestos de N,N'-C5-C8-cicloalquil-bis-ciclohexancarboxamida tales como
 N,N'-1,4-ciclopentan-bis-ciclohexancarboxamida y
 5 N,N'-1,4-ciclohexan-bis-ciclohexancarboxamida,
 compuestos de diamida de tipo derivado de amino ácido a partir de reacción de amidación de C5-C8-alkuil, cloruros
 de C5-C8-cicloalquil- C6-C12-arilamino ácidos, C5-C8-alkuil-, C5-C8-cicloalquil- o C6-C12-aromático
 monocarboxílicos y C5-C8-alkuil-, C5-C8-cicloalquil- o C6-C12-aromático mono-aminas, por ejemplo,
 N-fenil-5-(N-benzoilamino)pentano amida y
 10 N-ciclohexil-4-(N-ciclohexil-carbonilamino)benzamida.

Agentes de nucleación beta apropiados adicionales son
 compuestos de tipo quinacridona, por ejemplo,
 5,12-dihidro-quinol[2,3-b]acridin-7,14-diona (es decir, quinacridona), dimetilquinacridona y dimetoxiquinacridona,
 15 compuestos de tipo quinacridonquinona, por ejemplo,
 quino[2,3-b]acridin-6,7,13,14(5H,12H)-tetrona (es decir, quinacridonquinona) y dimetoxiquinacridonquinona y
 compuestos de tipo dihidroquinacridona, por ejemplo, 5,6,12,13-tetrahidroquino[2,3-b]acridin-7,14-diona (es decir,
 una dihidroquinacridona), dimetoxidihidroquinacridona y dibenzodihidroquinacridona.

20 Agentes de nucleación beta apropiados adicionales son sales de ácido dicarboxílico de metales del grupo IIa de la
 tabla periódica, por ejemplo, sal de calcio de ácido pimélico y sal de calcio de ácido subérico; y mezclas de ácidos
 dicarboxílicos y sales de metales del grupo IIa de la tabla periódica.

25 Agentes de nucleación beta apropiados adicionales son sales de metales del grupo IIa del sistema periódico e imido
 ácidos de fórmula



30 en la que x = de 0 a 4; R = H, -COOH, C1-C12-alkuilo, C5-C8-cicloalquilo o C6-C12-arilo e Y = residuos C6-C12
 aromáticos bivalentes sustituidos con C1-C12-alkuilo, C5-C8- cicloalquilo o C6-C12-arilo, por ejemplo,
 sales de calcio de ftaloglicina, hexahidroftaloglicina, N-ftaloilalanina, ftalimidoacetato y/o N-4-metilftaloilglicina.

35 Los agentes de nucleación beta preferidos son una cualquiera o mezclas de N,N'-dicrohexil-2,6-naftalen
 dicarboxamida, los agentes de nucleación beta del documento EP 177961 y los del documento EP 682066.

Los agentes de nucleación beta particularmente preferidos son uno cualquiera o mezclas de 5,12-dihidro-quinol[2,3-
 b]acridin-7,14-diona (CAS 1047-16-1) (es decir, quinacridona), quino[2,3-b]acridin-6,7,13,14(5H,12H)-tetrona (CAS
 1503-48-6) (es decir quinacridonquinona), 5,6,12,13-tetrahidroquino[2,3-b]acridin-7,14-diona (CAS 5862-38-4) (es
 40 decir, una dihidroquinacridona), N,N'-dicrohexi-2,6-naftalen dicarboxamida (CAS 153250-52-3) y sales de ácidos
 dicarboxílicos con al menos 7 átomos de carbono con metales del grupo IIa de la tabla periódica, preferentemente
 pimelato de calcio (CAS 19455-79-9).

45 Un agente de nucleación beta aún más preferido es una mezcla de 5,12-dihidro-quinol[2,3-b]acridin-7,14-diona (CAS
 1047-16-1), quino[2,3-b]acridin-6,7,13,14(5H,12H)-tetrona (CAS 1503-48-6) y 5,6,12,13-tetrahidroquino[2,3-b]acridin-
 7,14-diona (CAS 5862-38-4), que se encuentra comercialmente disponible como Cinquasia Gold YT-923-D de BASF.

Este agente de nucleación beta se caracteriza por una actividad muy elevada. Se prefiere Cinquasia Gold YT-923-D
 como agente de nucleación beta debido a que tiene una actividad muy elevada no es muy costoso.

50 De acuerdo con una realización preferida, cuando se selecciona un agente de nucleación beta a partir de una
 cualquiera o mezclas de compuestos de tipo quinacridona y compuestos de tipo quinacridonquinona y compuestos
 de tipo dihidroquinacridona, el agente de nucleación beta preferentemente está presente en la composición de
 polipropileno de la invención en una cantidad de hasta 100 ppm, tal como hasta 70 ppm, más preferentemente hasta
 50, aún más preferentemente hasta 30 ppm, aún más preferentemente hasta 20 ppm, aún más preferentemente
 55 hasta 10 ppm.

Por consiguiente, cuando el agente de nucleación beta está seleccionado entre una cualquiera o mezclas de 5,12-
 dihidro-quinol[2,3- b]acridin-7,14-diona (CAS 1047-16-1) (es decir, quinacridona) y quino[2,3-b]acridin-
 6,7,13,14(5H,12H)-tetrona (CAS 1503-48-6) (es decir, quinacridonquinona) y 5,6,12,13-tetrahidroquino[2,3-b]acridin-
 7,14-diona (CAS 5862-38-4) (es decir, una dihidroquinacridona), el agente de nucleación beta preferentemente está
 60 presente en la composición de polipropileno de la invención en una cantidad de hasta 50 ppm, tal como hasta 40
 ppm, más preferentemente hasta 30, aún más preferentemente hasta 20 ppm, aún más preferentemente hasta 15

ppm, aún más preferentemente hasta 10 ppm.

5 Por tanto, cuando el agente de nucleación beta es una mezcla de 5,12-dihidro-quino[2,3-b]acridin-7,14-diona (CAS 1047-16-1), quino[2,3-b]acridin-6,7,13,14(5H,12H)-tetrona (CAS 1503-48-6) y 5,6,12,13-tetrahidroquino[2,3-b]acridin-7,14-diona (CAS 5862-38-4), que se encuentra comercialmente disponible como Cinquasia Gold YT-923-D de BASF, está preferentemente presente en la composición de polipropileno de la invención en una cantidad de hasta 30 ppm, tal como hasta 25 ppm, más preferentemente hasta 20, aún más preferentemente hasta 15 ppm, aún más preferentemente hasta 12 ppm, aún más preferentemente hasta 10 ppm.

10 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la composición de polipropileno tiene una temperatura de cristalización bastante elevada (T_c). De este modo, es preferible que la composición de polipropileno tenga una temperatura de cristalización (T_c) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de al menos 120 °C, más preferentemente de al menos 122 °C, aún más preferentemente de al menos 124,0 °C. Por consiguiente, el polipropileno tiene preferentemente una temperatura de cristalización (T_c) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) dentro del intervalo de 120 a 130 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 122 a 129 °C, aún más preferentemente dentro del intervalo de 124,0 a 129 °C. Las temperaturas de cristalización (T_c) proporcionadas en el presente párrafo hacen referencia en particular a la composición de polipropileno.

20 Se aprecia además que la composición de polipropileno tiene dos picos de fusión durante la medición de la calorimetría de barrido diferencial (DSC), que hacen referencia a dos temperaturas de fusión, $T_{m\alpha}$ y $T_{m\beta}$. Por consiguiente, la $T_{m\alpha}$ es al menos 161,0, preferentemente al menos 163,0, más preferentemente al menos 165,0, y $T_{m\beta}$ es al menos 148,0, preferentemente al menos 149, más preferentemente al menos 150,0 °C. De este modo, se aprecia de forma particular que la temperatura de fusión ($T_{m\alpha}$) medida por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de la composición de polipropileno está dentro del intervalo de 161 a 170 °C, preferentemente dentro del intervalo de 163,0 a 170 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 165,0 a 170 °C. Las temperaturas de fusión ($T_{m\beta}$) medidas por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de la composición de polipropileno están dentro del intervalo de 148,0 a 160 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 149,0 a 160 °C, aún más preferentemente dentro del intervalo de 150,0 a 159 °C, aún más preferentemente dentro del intervalo de 151,0 a 159 °C. Las temperaturas de fusión del presente párrafo hacen referencia en particular a la composición de polipropileno.

35 De acuerdo con aspecto adicional, la presente invención también va destinada a una película colada, en la que la película colada comprende la composición de polipropileno como se define en la presente invención. Preferentemente, en dicha película colada el índice de cristalinidad (X_c) de la composición de polipropileno, medido por medio de dispersión de rayos X con ángulo amplio (WAXS), es igual o mayor que un 55,0 %, preferentemente \geq 60,0 %, más preferentemente \geq 65,0 %, aún más preferentemente \geq 67,0 %.

40 Una característica adicional de la composición de polipropileno en la película colada es preferentemente la cantidad de beta-modificación del polipropileno cristalino. Por consiguiente, se aprecia que la composición de polipropileno de la película colada tiene una fase-beta de un 10-50 %, más preferentemente de un 10-40 %, en la que el contenido de la fase beta se mide por medio de dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS).

45 Además, la invención también va destinada a una película de polipropileno de orientación biaxial (BOPP), en la que la película de polipropileno biaxialmente orientada (BOPP) comprende al menos un 80 % en peso, más preferentemente al menos un 90 % en peso, aún más preferentemente consiste en, la composición de polipropileno que se define en la presente invención. Preferentemente, la película de polipropileno biaxialmente orientada (BOPP) tiene una relación de estiramiento de al menos 4 veces, preferentemente al menos 5 veces, en la dirección de la máquina y al menos 4 veces, preferentemente al menos 5 veces, en la dirección transversal, más preferentemente tiene una relación de estiramiento de al menos 9 veces en la dirección de la máquina y al menos 5 veces en la dirección transversal.

50 Más preferentemente, al película de polipropileno biaxialmente orientada (BOPP) tiene una resistencia de campo de ruptura eléctrica (E_b , 63 %, definida a continuación) medida y evaluada de acuerdo con un método descrito con detalle en IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation (20013), Vol. 20(3), pp. 937-946, de al menos 600 kV/mm, más preferentemente de al menos 650 kV/mm, tal como al menos 700 kV/mm, medida en una película de polipropileno biaxialmente orientada (BOPP) que tiene una relación de estiramiento en la dirección de la máquina y en la dirección transversal de al menos 5,0 y un espesor de no más de 7 μ m.

60 Adicionalmente, la composición de polipropileno y/o la película de polipropileno biaxialmente orientado (BOPP) de la presente invención se puede emplear en películas de capacitor. En tales casos, la película de capacitor comprende al menos un 80 % en peso, más preferentemente al menos el 90 % en peso, aún más preferentemente al menos un 99 % en peso de la composición de polipropileno o la película de polipropileno biaxialmente orientado (BOPP). En una realización especialmente preferida, la película de capacitor consiste en la composición de polipropileno o la película de polipropileno biaxialmente orientado (BOPP) de acuerdo con la presente invención.

65

La película de capacitor, es decir, el polipropileno biaxialmente orientado (BOPP), se puede preparar por medio de procesos de estiramiento convencionales conocidos en la técnica. Por consiguiente, el proceso para la fabricación de una película de capacitor, es decir, el polipropileno biaxialmente orientado (BOPP), de acuerdo con la presente invención comprende el uso de la composición de polipropileno como se define en la presente memoria y su conformación para dar lugar a una película preferentemente por medio del método de estiramiento conocido en la técnica.

El método de estiramiento es, en particular, un método en el que la composición de polipropileno como se define en la presente memoria se somete a extrusión en masa fundida a partir de una boquilla con rendija tal como una boquilla con forma de T y se enfría en un tambor de enfriamiento obteniéndose una lámina no estirada. Dicha lámina se precalienta por ejemplo con un rodillo metálico caliente y posteriormente se estira en la dirección de longitud entre una pluralidad de rodillos con respecto a los cuales se establecer una diferencia en las velocidades periféricas y posteriormente se sujetan ambos bordes con pinzas y se estira la lámina en la dirección transversal en un horno por medio de un dispositivo de estiramiento, dando como resultado una película biaxialmente estirada. La temperatura de dicha lámina estirada durante el estiramiento longitudinal se controla preferentemente de tal modo que esté dentro del intervalo de temperaturas del punto de fusión del polipropileno como se define en la presente memoria (dirección de la máquina: de -30 a -10 °C; dirección transversal: de -5 a +10 °C).

Posteriormente, la película de capacitor, es decir, la película biaxialmente orientada (BOPP), se puede tratar por medio de descarga de corona en aire, nitrógeno, gas de dióxido de carbono o cualesquiera mezclas sobre la superficie a metalizar, con el fin de mejorar la resistencia adhesiva al metal objeto de deposición, y se enrolla por medio de un bobinador.

A continuación, la invención se describirá con más detalle en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, así como a los siguientes ejemplos, a menos que se defina lo contrario.

1. Métodos de medición

Quantificación de la microestructura mediante espectroscopía de RMN

Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN) para cuantificar la isotacticidad y el contenido de comonomero de los polímeros.

Se registraron espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que operaba a 400,15 y 100,62 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando una sonda de cabecera ampliada de 10 mm optimizada con ^{13}C a 125 °C usando gas nitrógeno para todos los elementos neumáticos.

Para los homopolímeros de polipropileno, se disolvieron aproximadamente 200 mg del material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó la excitación de pulso único convencional que utiliza el sistema de desacoplamiento WALTZ 16 de dos niveles y NOE (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirieron un total de 8192 (8k) transiciones por espectro.

Para los copolímeros de etileno-propileno se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 3 ml de 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con cromo-(III)-acetilacetato ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) dando como resultado una solución de 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación de la muestra inicial en un bloque térmico, el tubo de RMN se calentó adicionalmente en un horno giratorio durante al menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se centrifugó a 10 Hz. Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación por pulso único convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, retardo de reciclaje de 1 s y esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirieron un total de 6144 (6k) transitorios por espectro.

Se procesaron los espectros de RMN cuantitativa de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, se integraron y se determinaron las propiedades

cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos propios.

Para los copolímeros de etileno-propileno se referenciaron indirectamente todos los desplazamientos químicos con respecto al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30.00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. El presente enfoque permitió la referencia comparable incluso cuando la presente unidad estructural no estaba presente.

En cuanto a los homopolímeros de polipropileno, todos los desplazamientos químicos sirven de referencia interna al elemento pentavalente isotáctico de metilo (mmmm) a 21,85 ppm.

Las señales características que corresponden a los regio-defectos (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950) o el comonomero se observaron.

Se cuantificó la tacticidad a través de la integración de la región de metilo entre 23,6-19,7 ppm con corrección para cualesquiera sitios no relacionados con las estero secuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

Específicamente, la influencia de los regio-defectos y el comonomero en la cuantificación de la distribución de tacticidad se corrigió mediante la sustracción del regio-defecto representativo y las integrales de comonomero de las regiones integrales específicas de las estereosecuencias.

Se determinó la isotacticidad al nivel de elemento pentavalente y se indicó como el porcentaje de secuencias de elemento pentavalente isotáctico (mmmm) con respecto a todas las secuencias de elemento pentavalente:

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todos los elementos pentavalentes})$$

Se cuantificó la fracción en moles de etileno en el polímero usando el método de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) a través de la integración de señales múltiples en toda la región espectral de un espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ adquirido usando las condiciones definidas. Se escogió el presente método por su precisión, naturaleza robusta y capacidad para tener en cuenta la presencia de regio-defectos cuando fue necesario. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad al intervalo más amplio de contenidos de comonomero.

El porcentaje en moles de incorporación de comonomero en el polímero se calculó a partir de la fracción molar de acuerdo con:

$$E [\% \text{ en moles}] = 100 * fE$$

El porcentaje en peso de incorporación de comonomero en el polímero se calculó a partir de la fracción molar de acuerdo con:

$$E [\% \text{ en peso}] = 100 * (fE * 28,05) / ((fE * 28,05) + ((1-fE) * 42,08))$$

Se determinó la distribución de secuencia del comonomero al nivel de triada usando el método de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, Macromolecules 15 (1982), 1150) a través de la integración de señales múltiples en toda la región espectral de un espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ adquirido usando las condiciones definidas. Se escogió el presente método por su naturaleza robusta. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad al intervalo más amplio de contenidos de comonomero.

Se calculó el porcentaje en moles de una secuencia de triada de comonomero concreta en el polímero a partir de la fracción molar determinada por medio del método de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. Macromolecules 15 (1982) 1150) de acuerdo con:

$$\text{XXX} [\% \text{ en moles}] = 100 * f\text{XXX}$$

Se mide **MFR₂ (230 °C)** de acuerdo con ISO 1133 (230 °C, carga de 2,16 kg)

Fracción soluble en xileno frío (% en peso de XCS)

Se determinar la fracción soluble en xileno frío (XCS) a 23 °C de acuerdo con ISO 6427.

Resistencia en masa fundida y extensibilidad en masa fundida

El ensayo descrito en la presente memoria se ajusta a ISO 16790:2005.

Se determina el comportamiento de endurecimiento por deformación por medio del método que se describe en el artículo "Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer Melts", M. H. Wagner, Polymer Engineering and Science, Vol. 36, páginas 925 a 935. Se incluye el contenido del documento por referencia. Se analiza el comportamiento de endurecimiento por deformación por medio de un aparato Rheotens (producto de Göttfert, Siemensstr.2, 74711 Buchen, Alemania) en el que se estira una hebra en masa fundida por medio de estiramiento con una aceleración definida.

El experimento de Rheotens simula procesos industriales de extrusión y centrifugado. En principio, se somete a presión una masa fundida o se extruye a través de una boquilla redonda y se receptiona la hebra resultante. Se registra la tensión de la fracción sometida a extrusión, como función de las propiedades en masa fundida y los parámetros de medición (especialmente la relación entre el rendimiento y la velocidad de recepción, en la práctica una medida de la tasa de extensión). Para los resultados presentados a continuación, se sometieron a extrusión los materiales con un sistema de extrusión de laboratorio HAAKE PolyLab y una bomba de engranajes con boquilla cilíndrica ($L/D = 6,0/2,0$ mm). Para medir la resistencia en masa fundida F30 y la extensibilidad en masa fundida v30, se ajusta la presión en la salida del extrusor (= entrada de la bomba de engranajes) en 30 bares por medio de derivación de una parte del polímero sometido a extrusión. Para medir la resistencia en masa fundida F200 y la extensibilidad en masa fundida v200, se ajusta la presión en la salida del extrusor (= entrada de la bomba de engranajes) en 200 bares por medio de derivación de una parte del polímero sometido a extrusión.

Se preajusta la bomba de engranajes a una tasa de extrusión de hebra de 5 mm/s y se ajusta la temperatura de fusión en 200 °C. La longitud de ranura entre la boquilla y las ruedas Rheotens fue de 80 mm. Al comienzo del experimento, la velocidad de captación de las ruedas Rheotens se ajusta a la velocidad de la hebra de polímero sometido a extrusión (fuerza de tracción cero): Posteriormente, se da comienzo al experimento aumentando lentamente la velocidad de captación de las ruedas Rheotens hasta que el filamento polimérico se rompe. La aceleración de las ruedas fue suficientemente pequeña para mediar la fuerza de tracción en condiciones cuasi-estacionarias. La aceleración de estiramiento de la hebra en masa fundida (2) fue de 120 mm/s². Se operó el Rheotens en combinación con el programa PC EXTENS. Este es un programa de adquisición de datos en tiempo real, que muestra y almacena los datos medidos de fuerza de tracción y velocidad de estiramiento. Los puntos finales de la curva Rheotens (fuerza frente a velocidad rotacional de polea), donde las rupturas de hebra polimérica, se toman como los valores de resistencia en masa fundida F30 y extensibilidad en masa fundida v30, o los valores de resistencia en masa fundida F200 y extensibilidad en masa fundida v200, respectivamente.

Temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f), temperatura de cristalización (T_c) y calor de cristalización (H_c): medidos con calorimetría de barrido diferencial (DSC) TA820 Mettler en muestras de 5 a 10 mg. DSC se opera de acuerdo con ISO 3146/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una tasa de barrido de 10 °C/minuto en el intervalo de temperaturas de +23 a +210 °C. Se determinan la temperatura de cristalización y el calor de cristalización (H_c) a partir de la etapa de enfriamiento, al tiempo que se determina el calor de fusión (H_m) a partir de la segunda etapa de calentamiento

Resistencia de ruptura eléctrica

Se midió la resistencia de ruptura eléctrica y se evaluó como se describe en IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation (2013), Vol. 20(3), pp. 937-946. El método y la evaluación estadística que conducen al resultado final se resaltan brevemente a continuación, y los detalles se pueden encontrar en la bibliografía citada. Generalmente en el ensayo de ruptura, se someten a ensayo diversas muestras de ensayo del mismo material (misma película) y se hace disponible el número de resultados de ruptura (tensión, kV). De manera habitual, para obtener un resultado promedio representativo del material, es necesario un tratamiento estadístico adicional de los resultados obtenidos. Específico del ensayo de fallo, como ensayo de fallo eléctrico, es que los resultados individuales medidos se distribuyen de acuerdo con una distribución de Weibull [véase por ejemplo Dissado L.A., Fothergill J.C., Wolfe S.V., Hill R.M., IEEE Transactions on Electrical Insulation, EI-19 (3), 227-233 (1984)]. Es un procedimiento común evaluar los datos generados en el ensayo de ruptura dieléctrica usando estadísticas de Weibull, como por ejemplo se describe en IEC 60727, parte 1 & 2. Como resultado final, es decir, como resistencia promedio de ruptura (campo de ruptura) del material, normalmente se presenta el campo de ruptura (kV/mm) al cual se produce el fallo de un 63,2 % de las muestras de ensayo. El método descrito en IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation (2013), Vol. 20(3), pp. 937-946, sigue estos principios comentados, concretamente la medición de diversas rupturas por material y la obtención de un resultado promedio de rupturas mediante el tratamiento de los datos generados como distribución de Weibull, y el uso de un percentil 63,2. Las características específicas del método de acuerdo con IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation (2013), Vol. 20(3), pp. 937-946 es que en un área razonablemente grande (81 cm²) de película BOPP, se registra un elevado número de rupturas (40) y que después de suceder la ruptura, el sistema continúa aumentando la tensión. Esto supone una ventaja con respecto al método descrito IEC 60243 parte 1 (1998) en el que el sistema experimenta cortocircuito tras la primera ruptura. La medición se repite 6 veces, de manera que se tiene disponibilidad de 240 datos de ruptura, medidos en un área total de 486 cm². Estas 240 rupturas se han tratado usando una distribución de Weibull de 2 parámetros mixtos de forma aditiva (W. Hauschild and W. Mosch, Statistical Techniques for High-Voltage Engineering, Filadelfia, IET, Reino Unido, 1992).

Contenido de ceniza: Se mide el contenido de ceniza de acuerdo con ISO 3451-1 (1997)

Dispersión de rayos X con ángulo amplio (WAXS)

5 Se llevó a cabo la determinación de cristalinidad y composición polimórfica en geometría de reflexión usando un Bruker D8 Discover con difractómetro de rayos X GADDS operando con los siguientes ajustes: generador de rayos X: 30 kV y 20 mA; $\theta_1 = 6^\circ$ & $\theta_2 = 13^\circ$; distancia muestra-detector: 20 cm; tamaño del haz (colimador): 500 μm ; y duración/barrido: 300 segundos. Se han llevado a cabo 3 mediciones en cada muestra. Se obtuvieron curvas de intensidad vs 2θ entre $2\theta = 10^\circ$ y $2\theta = 32,5^\circ$, mediante la integración del espectro en 2 dimensiones. A continuación, se llevó a cabo la cuantificación las curvas intensidad vs. 2θ como se muestra a continuación:

10 Se adquirió la curva intensidad vs 2θ con los mismos ajustes de medición sobre una muestra de iPP amorfo, la cual se preparó por medio de extracción con disolvente. Se obtuvo un halo amorfo por medio de suavizado de la curva de intensidad vs 2θ . Se sustrajo el halo amorfo de cada curva de intensidad vs. 2θ obtenida en las muestras reales y esto tiene como resultado la curva cristalina.

15 Se define el índice de cristalinidad X_c con el área bajo la curva cristalina y la curva original que usa el método propuesto por Challa et al. (Makromol. Chem. vol.56 (1962), páginas 169-178) como:

$$X_c = \frac{\text{Área bajo la curva cristalina}}{\text{Área bajo el espectro original}} \times 100$$

20 En un sistema cristalino de dos fases (que contiene modificaciones α y β), la cantidad de modificación- β en la fase B cristalina se calculó usando el método propuesto por Turner-Jones et al. (Makromol. Chem. Vol.75 (1964), páginas 134-158) como:

$$B = \frac{I^\beta(300)}{I^\alpha(110) + I^\alpha(040) + I^\alpha(130) + I^\beta(300)}$$

25 donde, $I^\beta(300)$ es la intensidad del pico $\beta(300)$, $I^\alpha(110)$ es la intensidad del pico $\alpha(110)$, $I^\alpha(040)$ es la intensidad del pico $\alpha(040)$ y $I^\alpha(130)$ es la intensidad del pico $\alpha(130)$ obtenidos tras la sustracción del halo amorfo. El % en peso de la forma- β se calculó multiplicando B por 100.

30 2. Ejemplos:

El homopolímero de propileno (A) de la presente invención es el producto comercial HC300BF de Borealis AG (Austria), que tiene un MFR₂ de 3,3 g/10min y un contenido de ceniza de 18 ppm.

35 El polipropileno ramificado de cadena larga (B) de la presente invención se preparó a partir de un polvo de homopolímero de propileno lineal, por medio de extrusión reactiva en presencia de butadieno y peróxido como se describe a continuación. Tanto el butadieno como el peróxido (solución al 75 % de carbonato de terc-butilperoxi isopropilo "Trigonox BPI-C75" de Akzo Nobel) se pre-mezclaron con el polvo PP lineal (dando como resultado una concentración de peróxido de un 0,625 % en peso y una concentración de butadieno de un 1,6 % en peso, basado en el peso del polvo de PP lineal) antes de la etapa de mezcla en masa fundida en un mezclador horizontal con agitador de paletas a una temperatura de 65 °C, manteniendo un tiempo de residencia promedio de 15 a 20 minutos. Se transfirió la pre-mezcla bajo atmósfera inerte a un dispositivo de extrusión de husillo gemelar en co-rotación del tipo Theyson TSK60 que tenía un diámetro de recipiente de 60 mm y una relación L/D de 48, equipado con un husillo de mezcla de alta intensidad que tenía 3 zonas de amasado y una configuración de desgasificación de dos etapas.

45 El polipropileno ramificado de cadena larga final (B) tuvo un MFR₂ de 2,1 g/10 minuto y un contenido de ceniza de 170 ppm. Tuvo una resistencia en masa fundida F30 de 36 cN y una extensibilidad en masa fundida v30 de 260 mm/s.

50 Se usó un agente de nucleación beta comercialmente disponible Cinquasia Gold YT-923-D en la presente invención.

Las cantidades respectivas (véase tabla 1) de los componentes A, B y agente de nucleación beta se mezclaron en un dispositivo de extrusión de husillo gemelar.

55 Se obtuvieron las películas BOPP para las mediciones de resistencia de ruptura en primer lugar sometiendo los materiales de la tabla 1 a un proceso de moldeo por compresión (CM) y posterior estiramiento biaxial. Se comprimieron las resinas estabilizadas en láminas de 800 μm de espesor, 24x24 cm a una temperatura de 200 °C durante 3 minutos y se enfriaron a 40 °C a una tasa de enfriamiento (lenta) de 15 °C/minuto. Para la orientación biaxial posterior, se cortaron las muestras de ensayo cuadradas a partir de cada lámina (muestras de 8,5 cm por 8,5 cm). Se estiraron biaxialmente estas muestras de ensayo en una máquina BOPP ("dispositivo de estiramiento de laboratorio Karo IV" Bruckner Maschinenbau GmbH, Alemania). Se llevó a cabo el proceso de estiramiento a una

60

ES 2 771 153 T3

tasa de deformación de 400 %/s y una temperatura de 155 °C (para IE1, CE1, CE2, CE3). La Figura 1 muestra las curvas de tensión-deformación obtenidas a partir del proceso de estiramiento, en la cual se indica la relación de estiramiento mejorada y la menor tensión del material IE1 sobre los materiales CE1 y CE2 y queda reflejada la mejora elaborabilidad del ejemplo de la invención en la presente invención.

5

Tabla 1

		CE1	CE2	CE3	IE1
cantidad de A	% en peso	100,0 %	99,0 %	100,0 %	99,0 %
cantidad de B	% en peso	-	1,0 %	-	1,0 %
MFR ₂ de la composición	g/10 minuto	3,3	2,9	2,7	2,8
Ceniza de composición	ppm	18	25	15	25
agente de nucleación beta	ppm	-	-	8	5
T _c	°C	117,7	126,3	124,5	125,8
T _{mα}	°C	164,0	166,0	170,0	165,9
T _{mβ}	°C	149,5	-	152,7	151,9
X _c	%	66,7	67,8	72,8	68,2
Beta	%	25	14	94	23
Espesor de película BOPP	μm	4,5	5,5	-	5,7
Campo de ruptura DC con un 63,2 % de probabilidad	kV/mm	706	718	-	730

A: homopolímero de propileno (A)
 B: polipropileno ramificado de cadena larga (B)
 T_c: temperatura de cristalización
 T_{mα}: temperatura de fusión de la fase α
 T_{mβ}: temperatura de fusión de la fase β
 X_c: índice de cristalinidad
 Beta: cantidad de modificación β dentro de la fase cristalina

REIVINDICACIONES

1. Composición de polipropileno que comprende
 - 5 a) un 95,0-99,9 % en peso de homopolímero de propileno (A) que tiene
 - (i) un caudal de fluidez MFR₂ (230 °C) medido de acuerdo con ISO 1133 dentro del intervalo de 1,5 a 10 g/10 minuto,
 - 10 (ii) un contenido de ceniza < 60 ppm,
 - b) un 0,1-5,0 % en peso de polipropileno (B) ramificado de cadena larga, y
 - c) hasta 1000 ppm de agente de nucleación beta.
2. Composición de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la temperatura de cristalización (T_c) de la composición es de 120,0-130,0 °C.
3. Composición de polipropileno de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** muestra dos picos de fusión, donde la temperatura de fusión T_{mα} está dentro del intervalo de 161,0 a 170,0 °C y la temperatura de fusión T_{mβ} está dentro del intervalo de 148,0 a 160,0 °C.
4. Composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el homopolímero de propileno (A) es un polipropileno isotáctico con una isotacticidad de un 96,0 a un 99,5 %.
5. Composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido soluble en xileno del homopolímero de propileno (A) medido de acuerdo con ISO 6427 es de un 0,3 % en peso a un 2,0 % en peso.
6. Composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polipropileno ramificado de cadena larga (B) tiene
 - 30 a) una resistencia en masa fundida F30 de al menos 15 cN, determinada a 200 °C de acuerdo con ISO 16790:2005; y
 - b) una extensibilidad en masa fundida v30 de al menos 200 m/s, determinada a 200 °C de acuerdo con ISO 16790:2005.
7. Composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de nucleación beta comprende uno cualquiera o una mezcla de 5,12-dihidro-quino[2,3-b]acridin-7,14-diona (CAS 1047-16-1), quino[2,3-b]acridin-6,7,13,14(5H,12H)-tetrona (CAS 1503-48-6), 5,6,12,13-tetrahidroquino[2,3-b]acridin-7,14-diona (CAS 5862-38-4), N,N'-díciclohexil-2,6-naftalen dicarboxamida (CAS 153250-52-3) y sales de ácidos dicarboxílicos con al menos 7 átomos de carbono con metales del grupo IIa de la tabla periódica.
8. Composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de polipropileno que tiene un contenido de ceniza < 60 ppm.
9. Película colada que comprende una composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el índice de cristalinidad (X_c) medido por medio de dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS) es de al menos un 55,0 %.
10. Película colada de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizada por que** la composición tiene un contenido de cristales con forma-β de un 10-50 % medido por medio de dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS)
11. Película de polipropileno orientado biaxialmente, que contiene una composición de polipropileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
12. Película de propileno orientada biaxialmente de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizada por que** la película tiene una resistencia de campo de ruptura dieléctrica de al menos 600 kV/mm, medida sobre películas que tienen un espesor entre 5-6 μm, de acuerdo con un método y tratamiento estadístico como se describe en IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation (2013), Vol. 20(3), pp. 937-946.
13. Uso de película de polipropileno orientado biaxialmente de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12 como película de capacitor.

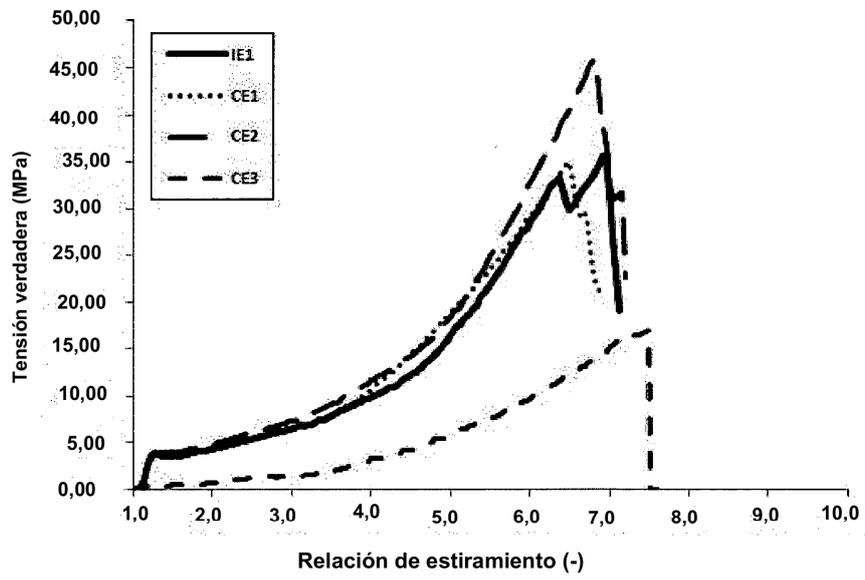


Figura 1: Comparación de las curvas de tensión-deformación obtenidas a 155 °C medidas en muestras IE1, CE1, CE2 y CE3.