

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 024 943**

51 Int. Cl.:

H01G 4/32 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

H01G 4/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2021** **PCT/EP2021/063571**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.12.2021** **WO21239594**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2021** **E 21727149 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2025** **EP 4157928**

54 Título: **Película de BOPP para su uso en condensador**

30 Prioridad:

27.05.2020 EP 20176697

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.06.2025

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.00%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT

72 Inventor/es:

REZNICHENKO, ALEXANDER;
KERKHOF, HANS;
WEHENKEL, KRISTOF;
VERWIMP, WERNER y
GLOGER, DIETRICH

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 3 024 943 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

Película de BOPP para su uso en condensador

- 5 [0001] La presente invención se refiere a una nueva película de BOPP para su uso en una película para condensadores.

Información de antecedentes

- 10 [0002] El polipropileno se usa en muchas aplicaciones y es, por ejemplo, el material de elección en el campo de los condensadores de película, ya que su cadena carece de cualquier tipo de grupo polar, que se orientan bajo la tensión de campos eléctricos. Recientemente, varios tipos de equipos eléctricos han incorporado inversores y, junto con esta tendencia, ha crecido la demanda de condensadores de menor tamaño y mayor capacitancia. Debido a estas demandas del mercado, en el campo de las aplicaciones de condensadores se usan preferiblemente las películas de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), que son más delgadas y tienen tanto propiedades mecánicas como propiedades eléctricas mejoradas.

- 15 [0003] Las películas para condensadores deben soportar condiciones extremas como altas temperaturas y deben tener una alta resistencia a la ruptura dieléctrica. Además, se aprecia que las películas para condensadores poseen buenas propiedades mecánicas como una rigidez alta y también altas temperaturas de funcionamiento. El 43% superior del total de grados de películas para condensadores, concretamente, para aplicaciones energéticas como soldadura, vehículos eléctricos, trenes, hornos, molinos de viento, paneles solares, etc., está usando resinas de polipropileno de alta isotacticidad (HIPP). Aparte de una contracción equilibrada y una rugosidad superficial optimizada, la principal ventaja asociada a la alta isotacticidad es la alta resistencia al calor de la película final, relacionada con la alta cristalinidad, la alta temperatura de inicio de la fusión y la alta temperatura de pico de fusión. Por lo tanto, los últimos esfuerzos en este campo son mejorar la cristalinidad y la resistencia al calor del material. Además, se desean particularmente polímeros y películas adecuadas para aplicaciones de condensadores que tengan propiedades eléctricas aumentadas, especialmente en el sentido de la resistencia a la ruptura.

30 Descripción del estado de la técnica:

- [0004] En los documentos EP 2701165 A1 y EP 2684676 A1 se describió que el polipropileno que tiene una estructura principal de cadena con ramificaciones laterales, que se sabe que mejora el proceso de cristalización del polipropileno lineal, está contenido en la resina de polipropileno para aumentar la temperatura de fusión y la resistencia al calor de la película final de BOPP.

- 35 [0005] Sin embargo, el aumento de la cristalinidad y del punto de fusión de la resina base asociado a la adición de polipropileno ramificado hace que el material sea demasiado rígido y típicamente reduce la tenacidad, es decir, el alargamiento a la rotura, de la película de BOPP preparada a partir de dicha resina. Esto provoca graves desventajas durante el proceso de producción de BOPP, por ejemplo, el aumento de la probabilidad de roturas de la película durante la producción del BOPP.

- 40 [0006] Por lo tanto, sigue habiendo una necesidad en la técnica de proporcionar películas de BOPP mejoradas para su uso en condensadores.

- 45 [0007] El documento WO 2013/127707 A1 divulga la producción de polipropileno con bajo contenido en cenizas pero alta relación de peso de Al/ Ti y su uso en películas de BOPP, incluyendo películas para condensadores.

Objeto de la invención

- 50 [0008] Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar una película mejorada que presente propiedades de condensador mejoradas, como durabilidad y/o resistencia a la ruptura.

- 55 [0009] La presente invención se refiere por tanto a una película de polipropileno orientado biaxialmente que comprende una composición de polipropileno, en donde la composición de polipropileno comprende un homopolímero de propileno (A) que tiene un contenido de fracción de pentada isotáctica del 93,0 al 98,0 %, un índice de fluidez del fundido MFR₂ de acuerdo con la ISO 1133 de 04 a 10,0 g/10 min, un contenido de aluminio de más de 0,0 ppm, un contenido de titanio de más de 0,0 ppm y un contenido de cenizas de más de 0,0 a 50,0 ppm, todos sobre la base de la cantidad total de la composición de polipropileno, caracterizada porque las cenizas contienen más de 0,0 hasta como máximo un 25,0% en peso, sobre la base de la cantidad total del contenido de ceniza, de metales seleccionados de elementos de los Grupos 4 hasta e incluyendo el Grupo 13 de la tabla periódica de la IUPAC. Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para producir el polipropileno como comprendido por la composición de polipropileno y la película de polipropileno orientado biaxialmente.

- 65 [0010] Visto desde otro aspecto, la invención proporciona el uso del polipropileno de la presente invención para

películas para condensadores o en aplicaciones de condensadores.

[0011] La presente invención también se refiere a un condensador que comprende una película aislante en donde por lo menos una capa de dicha película comprende el polipropileno orientado biaxialmente de acuerdo con la invención.

[0012] En lo sucesivo se describe con más detalle la presente invención.

Descripción detallada:

[0013] Las composiciones de polipropileno de acuerdo con la invención pueden contener hasta un 100% en peso de un homopolímero de propileno (A). Este es aproximadamente el contenido máximo razonable del componente A cuando las cantidades respectivas de los componentes restantes siguen siendo lo suficientemente altas para lograr los efectos deseados.

[0014] Por consiguiente, las composiciones de polipropileno preferidas de la invención comprenden el 95,0-99,9, preferiblemente el 96,0-99,7% en peso, más preferiblemente el 97,0-99,5% en peso, como el 98,5-99,0% en peso de homopolímero de polipropileno (A).

[0015] La composición de polipropileno puede comprender además desde el 0,01 hasta igual o menos del 1,0% en peso, sobre la base del peso total de la composición de polipropileno, de aditivos convencionales. Los aditivos pueden seleccionarse entre antioxidantes, estabilizadores, captadores de ácidos y mezclas de los mismos.

[0016] Como es habitual, 1 ppm de aditivo corresponde a 1 mg de aditivo en 1 kg de composición de polipropileno.

[0017] Preferiblemente, la composición de polipropileno consiste en el homopolímero de propileno (A). En la presente invención se prevé que pueda haber aditivos convencionales, incluso en el caso de que la composición se defina de manera cerrada usando la expresión "que consiste en".

[0018] La expresión homopolímero usada en la presente invención se refiere a un polipropileno que consiste sustancialmente, es decir, por lo menos en un 99,5% en peso, más preferiblemente por lo menos en un 99,8% en peso, en unidades de propileno. En una realización preferida, en el homopolímero de propileno (H-PP) sólo son detectables las unidades de propileno. El contenido de comonomero puede determinarse con espectroscopia ^{13}C NMR, como se describe a continuación en los ejemplos.

[0019] Además, se aprecia que el homopolímero de propileno (A) es un polipropileno lineal. Además, se prefiere que el homopolímero de propileno (A) de la presente invención tenga un índice de fluidez del fundido (MFR) dado en un intervalo específico. El índice de fluidez del fundido medido con una carga de 2,16 kg a 230°C (ISO 1133) se indica como MFR_2 (230°C). Por consiguiente, en la presente invención el homopolímero de polipropileno (A) tiene un MFR_2 (230°C) de por lo menos 0,4 g/10min, preferiblemente de por lo menos 1,5 g/10min, más preferiblemente de por lo menos 2,5 g/10min. El MFR_2 (230°C) medido de acuerdo con la ISO 1133 del homopolímero de polipropileno (A) se encuentra en el intervalo de 0,4 a 10,0, preferiblemente de 1,5 a 10,0 g/10min, más preferiblemente en el intervalo de 2,5 a 6,0 g/10min, como en el intervalo de 2,5 a 4,5 g/10min.

[0020] Un aspecto importante en las películas para condensadores es el bajo contenido en cenizas, de lo contrario las propiedades dieléctricas se ven afectadas negativamente. Por consiguiente, se aprecia que el contenido de cenizas del homopolímero de polipropileno (A) y/o de la composición y, por consiguiente, de la película de polipropileno orientado biaxialmente sea bastante bajo.

[0021] Así, el homopolímero de polipropileno (A) y/o la composición así como la película tienen un contenido de cenizas de más de 0,0 a 50,0 ppm, preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 40,0 o de 4,0 a 30,0 ppm, como de 7,0 a 20 ppm.

[0022] Para garantizar una intensidad de campo de ruptura dieléctrica suficiente, la cantidad total de metales en las cenizas puede ser baja.

[0023] La cantidad total de metales (sumados) en las cenizas está en el intervalo de más del 0,0 al 25,0% en peso, como en el intervalo del 1,0 al 20,0 o del 3,0 al 15,0% en peso sobre la base de la cantidad total del contenido de cenizas.

[0024] En el contexto de la presente invención, se entiende que los metales son elementos seleccionados del Grupo 4° (grupo titanio) hasta e incluyendo el Grupo 13° de IUPAC (grupo boro). Preferiblemente, los metales son elementos seleccionados del Grupo 4° y/o 13° de IUPAC. En una realización preferida, los metales son aluminio y/o titanio. Preferiblemente, tanto el aluminio como el titanio están presentes en la ceniza. En particular, el aluminio y el titanio son los únicos metales determinables en la ceniza.

[0025] Dentro de la presente invención, ni el calcio ni el magnesio se consideran un metal.

[0026] De acuerdo con la invención, la cantidad total de aluminio y titanio (sumados) en la ceniza está en el intervalo de más del 0,0 al 25,0% en peso, como en el intervalo del 1,0 al 20,0 o del 3,0 al 15,0% en peso sobre la base de la cantidad total del contenido de ceniza.

[0027] El homopolímero de polipropileno (A), así como la película, pueden tener un contenido de aluminio en el intervalo de más de 0,0 e igual o de menos de 1,50 ppm, como en el intervalo de 0,30 e igual o de menos de 1,30 ppm, preferiblemente en el intervalo de 0,50 a igual o menos de 1,25 ppm.

[0028] Independientemente de lo anterior, el homopolímero de propileno (A) puede tener un contenido de titanio de más de 0 e igual o menos de 1,00 ppm, preferiblemente en el intervalo de 0,20 a igual o menos de 0,75 ppm, más preferiblemente en el intervalo de 0,30 a igual o menos de 0,70 ppm.

[0029] Tanto el polipropileno como la película de polipropileno orientado biaxialmente de la presente invención pueden tener una relación en peso específica entre el contenido de aluminio y el de titanio. Idealmente, el contenido de aluminio es más alto que el contenido de titanio.

[0030] La relación en peso entre el aluminio y el titanio está en el intervalo de 0,8 a 3,0, preferiblemente de 1,0 a 2,5 o de 1,2 a 2,0.

[0031] En la presente invención, el homopolímero de polipropileno (A) es altamente isotáctico. Por consiguiente, el homopolímero de polipropileno (A) tiene una isotacticidad de pentada bastante alta <mmmm>, es decir, superior al 93,0%, preferiblemente superior al 96,0%. De acuerdo con la invención, la isotacticidad <mmmm> del homopolímero de polipropileno (A) está en el intervalo del 93,0 al 99,6%, más preferiblemente del 96,0 al 99,5%, aún más preferiblemente en el intervalo del 96,0 al 98,5%.

[0032] La temperatura de fusión del homopolímero de polipropileno, de la composición así como de la película puede ser de por lo menos 163,0°C, como en el intervalo de 163,0 170,0°C, preferiblemente en el intervalo de 164,0 a 168,0 o en el intervalo de 164,0 a 166,0°C.

[0033] En una realización preferida adicional de la presente invención, el homopolímero de polipropileno (A) de la presente invención puede caracterizarse por un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) bastante bajo, es decir, por un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) igual o menor del 2,0% en peso, más preferiblemente igual o menor del 1,8% en peso, aún más preferiblemente igual o menor del 1,6% en peso. Así, se aprecia en particular que el homopolímero de polipropileno (A) de la presente invención tiene un contenido de solubles en xileno en frío (XCS) en el intervalo del 0,3 a igual o menos del 2,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,3 a igual o menos del 1,8% en peso, aún más preferiblemente en el intervalo del 0,4 a igual o menos del 1,6% en peso.

[0034] La cantidad de soluble en xileno en frío (XCS) indica adicionalmente que el homopolímero de polipropileno (A) está preferiblemente libre de cualquier componente de polímero elastomérico, como una goma de etileno propileno. En otras palabras, el polipropileno (PP) no será un polipropileno heterofásico, es decir, un sistema que consiste en una matriz de polipropileno en la que está dispersa una fase elastomérica. Tales sistemas se caracterizan por un contenido de solubles en xileno en frío bastante elevado.

[0035] El homopolímero de polipropileno usado para elaborar la película de polipropileno orientado biaxialmente de la presente invención también puede caracterizarse por su fracción soluble decalina. La fracción soluble decalina del homopolímero de polipropileno está en el intervalo del 0,0 al 3,5% en peso, como en el intervalo del 1,0 al 3,0 o del 1,3 al 2,5% en peso.

[0036] La película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) de acuerdo con la invención puede comprender por lo menos un 80,0% en peso, más preferiblemente comprende por lo menos un 90,0% en peso, incluso más preferiblemente consiste en la composición de polipropileno como se define en la presente invención.

[0037] Por consiguiente, como la película de polipropileno orientado biaxialmente de la presente invención está formada predominantemente por la composición de propileno y el homopolímero de propileno respectivamente, dentro del alcance de la presente invención se entiende que las propiedades divulgadas para el polímero y la composición también se aplican a la película y viceversa. La intensidad del campo de ruptura dieléctrica ($E_{b63,2}$) se mide de acuerdo con la DIN IEC 60243-2 y se evalúa de acuerdo con un método descrito en detalle en IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation (2013), Vol. 20(3), págs. 937-946.

[0038] La intensidad de campo de ruptura dieléctrica se obtuvo como el parámetro de escala α de una distribución de Weibull ajustada de dos parámetros sobre la base de 50 resultados, medidos con un área de electrodo activo de 2,84 cm² usando una tasa de rampa de voltaje de CC de 250 V/s en películas con un espesor de 3,8-4,2 μ m.

[0039] En una realización, la película puede tener una intensidad de campo de ruptura dieléctrica $E_{b63,2}$ entre 550

y 630 kJ/m²/mm, preferiblemente entre 570 kV/mm y 620 kV/mm, preferiblemente entre 580 kV/mm y 610 kV/mm.

[0040] Además, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) de la presente invención puede emplearse en películas para condensadores. En tales casos, la película para condensadores comprende por lo menos un 80,0% en peso, más preferiblemente por lo menos un 90,0% en peso, incluso más preferiblemente por lo menos un 99,0% en peso de la composición de polipropileno o de la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP). En una realización especialmente preferida, la película para condensadores consiste en la composición de polipropileno o de la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) de acuerdo con esta invención.

[0041] Preferiblemente, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) puede tener una relación de estiramiento de por lo menos 4 veces, preferiblemente por lo menos 5 veces, en la dirección de la máquina y por lo menos 4 veces, preferiblemente por lo menos 5 veces, en la dirección transversal, más preferiblemente tiene la relación de estiramiento de por lo menos 9 veces en la dirección de la máquina y por lo menos 5 veces en la dirección transversal.

[0042] La película puede estirarse simultáneamente en la dirección de la máquina y en la dirección transversal.

[0043] La película para condensadores, es decir, la película de polipropileno biaxialmente orientado (BOPP), puede prepararse mediante procesos de estiramiento convencionales conocidos en la técnica. Por consiguiente, el proceso para la fabricación de una película para condensadores, es decir, la película de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), de acuerdo con esta invención comprende el uso de la composición de polipropileno como se define en la presente y su formación en una película preferiblemente mediante el método de bastidor de tensión conocido en la técnica.

[0044] El método de bastidor de tensión es, en particular, un método en el que la composición de polipropileno, como se define en la presente, se extruye fundida de una matriz de hendidura, como una matriz en T, y se enfría en un tambor de enfriamiento para obtener una lámina no estirada. Dicha lámina se precalienta, por ejemplo, con un rodillo metálico calentado y luego se estira en la dirección longitudinal entre una pluralidad de rodillos sobre los cuales se establece una diferencia de velocidades periféricas y luego ambos bordes se agarran con pinzas y la lámina se estira en la dirección transversal en un horno por medio de un tensor dando como resultado una lámina estirada biaxialmente. La temperatura de dicha lámina estirada durante el estirado longitudinal se controla preferiblemente de tal manera que se encuentre dentro del intervalo de temperatura del punto de fusión del polipropileno definido en la presente (dirección de la máquina: -30 a -10°C; dirección transversal: -5 a +10°C).

[0045] Posteriormente, la película para condensadores, es decir, la película orientada biaxialmente (BOPP), puede tratarse mediante descarga de corona en gas de aire, nitrógeno, dióxido de carbono o cualquiera de las mezclas en la superficie que se va a metalizar, para mejorar la fuerza adhesiva al metal que se va a depositar, y bobinarse mediante una bobinadora.

[0046] La película de polipropileno orientado biaxialmente de la presente invención puede tener un espesor en el intervalo de 0,5 a 15,0 µm, preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 10,0 o de 3,0 a 8,0 µm.

[0047] En una realización preferida, la película de polipropileno orientado biaxialmente puede tener un espesor en el intervalo de 1,0 a 5,0, como de 2,0 a 4,0 µm.

[0048] En una realización preferida similar, la película de polipropileno orientado biaxialmente puede tener un espesor en el intervalo de 3,0 a 10,0 µm, como de 4,0 a 8,0 o de 5,0 a 7,0 µm.

[0049] En una realización, la película puede comprender una capa que consiste en la composición de polipropileno. Opcionalmente, la película también puede comprender una capa metálica.

[0050] La presente invención también se refiere a un condensador que comprende una película aislante que comprende una capa de la película de polipropileno orientado biaxialmente de acuerdo con la invención, en donde la película puede comprender opcionalmente una capa metálica.

[0051] La invención se refiere además a un proceso para producir una película de polipropileno orientado biaxialmente que comprende los pasos de:

(1) proporcionar una composición de polipropileno que comprenda

un homopolímero de propileno (A) que tenga un contenido de fracción de pentada isotáctica del 93,0 al 98,0% y un índice de fluidez del fundido MFR₂ de 0,4 a 10,0 g/10,0 min, y que tenga un contenido de aluminio de más de 0,0 ppm, opcionalmente hasta 1,50 ppm, y un contenido de titanio de más de 0,0 ppm, opcionalmente hasta 1,00 ppm, y

un contenido de cenizas de más de 0,0 hasta 50,0 ppm, todo sobre la base de la cantidad total de la

composición de polipropileno, caracterizado porque la ceniza contiene más del 0,0 hasta un máximo del 25,0% en peso, preferiblemente del 1,0 al 20,0% en peso o del 3,0 al 15,0% en peso, sobre la base de la cantidad total del contenido de ceniza, de metales (sumados) seleccionados de entre los elementos de los Grupos 4 hasta el 13 inclusive de la tabla periódica de la IUPAC, los metales siendo preferiblemente aluminio y titanio,

(2) extruir la composición de polipropileno para obtener una película o lámina plana,
 (3) orientar la película plana simultáneamente en la dirección de la máquina y en la dirección transversal para obtener la película de polipropileno orientado biaxialmente, y
 (4) recuperar la película de polipropileno orientado biaxialmente, la película teniendo opcionalmente una intensidad de campo de ruptura dieléctrica $E_{b63.2}$ de entre 550 kV/mm y 630 kV/mm, que se obtiene como el parámetro de Escala α de una distribución de Weibull ajustada de dos parámetros sobre la base de 50 resultados, medidos con un área de electrodo activo de 2,84 cm² usando una tasa de rampa de voltaje de CC de 250 V/s en películas con un espesor de 3,8-4,2 μ m.

[0052] En una realización del proceso, la composición de polipropileno comprende además igual o más del 99,0% en peso, sobre la base del peso total de la composición de polipropileno, del homopolímero de propileno.

[0053] En una realización adicional del proceso, la composición de polipropileno puede comprender además del 0,01 al 1,0% en peso, sobre la base del peso total de la composición de polipropileno, de aditivos.

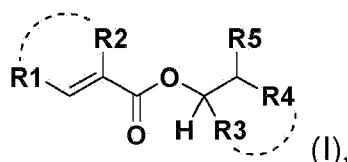
[0054] En una realización adicional del proceso, la orientación simultánea de la película plana en la dirección de la máquina y en la dirección transversal para obtener la película de polipropileno orientado biaxialmente se lleva a cabo en un proceso continuo.

[0055] En una realización adicional del proceso, la película de polipropileno orientado biaxialmente es una película de acuerdo con la invención.

Proceso de polimerización

[0056] La presente invención se refiere además a un proceso de polimerización en lechada para la preparación de un homopolímero de polipropileno (A) que tiene un contenido soluble en decalina en el intervalo del 0,0 al 3,5% en peso, preferiblemente en el intervalo del 1,0 al 3,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 1,3 al 2,5% en peso, en donde el sistema catalizador comprende:

- a) Un catalizador Ziegler-Natta
- b) Cocatalizador de organoaluminio
- c) Donante externo de fórmula (I)



En donde

R1 y R2 son independientemente H o hidrocarbilo C₁-C₃ saturado o insaturado, opcionalmente enlazados para dar una o más estructuras cíclicas;

R3 y R4 son independientemente H o hidrocarbilo C₁-C₄, opcionalmente enlazados para dar una o más estructuras cíclicas;

R5 es H o hidrocarbilo C₁-C₁₂,

con la condición de que por lo menos un radical de R₃-R₅ no sea un hidrógeno.

[0057] El homopolímero de polipropileno (A) producido en el proceso de la presente invención tiene una isotacticidad de pentada bastante alta <mmmm>, es decir, de más del 93,0%, preferiblemente de más del 96,0%, más. Preferiblemente, la isotacticidad <mmmm> del homopolímero de polipropileno (A) está en el intervalo del 93,0 al 99,6%, preferiblemente del 96,0 al 99,5%, preferiblemente en el intervalo del 96,0 al 98,5%.

[0058] El proceso de polimerización como se describe en la presente invención puede ser un proceso de polimerización en lechada uni- o multimodal para producir polipropileno. Típicamente, los (co)polímeros de propileno se producen a escala comercial en una configuración de proceso multimodal. Tales procesos de polimerización multimodal conocidos en la técnica comprenden por lo menos dos etapas de polimerización. Se prefiere que las etapas de polimerización funcionen en modo cascada. En una realización preferida, la configuración de polimerización

multimodal comprende por lo menos tres reactores de lechada operados en modo cascada.

[0059] La polimerización en lechada puede tener lugar en un diluyente inerte, típicamente un diluyente de hidrocarburo como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, dodecanos, etc., o sus mezclas. Preferiblemente, el diluyente es un hidrocarburo de alto punto de ebullición que tiene de 10 a 14 átomos de carbono, como el dodecano o una mezcla de tales hidrocarburos. En la polimerización del propileno, el monómero se usa a menudo como medio de reacción.

[0060] La temperatura en la polimerización en lechada es típicamente de 40 a 115°C, preferiblemente de 60 a 110°C y en particular de 65 a 90°C. La presión es de 1 a 150 bares, preferiblemente de 5 a 80 bares.

[0061] La polimerización en lechada puede llevarse a cabo en cualquier reactor conocido usado para la polimerización en lechada. Tales reactores incluyen un reactor de tanque agitado continuo y un reactor de bucle. Se prefiere especialmente realizar la polimerización en un reactor de tanque agitado. Opcionalmente, se introduce hidrógeno en el reactor para controlar el peso molecular del polímero, tal como se sabe en la técnica. La cantidad real de hidrógeno introducido depende del índice de fusión deseado (o peso molecular) del polímero resultante.

[0062] El sistema catalizador usado en la presente invención se basa en un catalizador Ziegler-Natta que comprende un compuesto metálico del Grupo 2, un compuesto metálico de transición de los Grupos 4 a 10, o un lantánido o actínido, opcionalmente un compuesto metálico del Grupo 13 y opcionalmente un donante de electrones interno.

[0063] El compuesto de metal del Grupo 2 es preferiblemente un compuesto de magnesio, como el haluro de magnesio, especialmente el dicloruro de magnesio.

[0064] El compuesto de metal de transición es preferiblemente un compuesto del Grupo 4 a 6, más preferiblemente un compuesto de metal de transición del Grupo 4 o un compuesto de vanadio y todavía más preferiblemente es un compuesto de titanio. De manera particularmente preferida, el compuesto de titanio es un compuesto de titanio que contiene halógeno de la fórmula $X_yTi(OR^8)_{4-y}$, en donde R^8 es un grupo alquilo C_{1-20} , preferiblemente un grupo alquilo C_{2-10} y más preferiblemente un grupo alquilo C_{2-8} , X es halógeno, preferiblemente cloro e y es 1, 2, 3 o 4, preferiblemente 3 o 4 y más preferiblemente 4.

[0065] Los compuestos de titanio adecuados incluyen monocloruro de titanio trialcoxi, dicloruro de titanio dialcoxi, tricloruro de titanio alcoxi y tetracloruro de titanio, y tetracloruro de titanio.

[0066] Incluso más preferiblemente, el compuesto de titanio es $TiCl_3$.

[0067] Como donantes internos de electrones, si están incluidos en el catalizador, son adecuados, entre otros, los siguientes compuestos: (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos, como metacrilatos, ftalatos o (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, éteres, diéteres o compuestos de silicio que contengan oxígeno o nitrógeno, o mezclas de los mismos.

[0068] El proceso de polimerización de la invención comprende, además del catalizador de Ziegler-Natta definido anteriormente, un cocatalizador, también conocido como activador, y opcionalmente un donante de electrones externo. El cocatalizador y el donante de electrones externo se introducen por separado en el proceso de polimerización, es decir, no forman parte del catalizador de Ziegler-Natta sólido.

[0069] Los cocatalizadores son compuestos organometálicos de metal del Grupo 13, típicamente compuestos de aluminio. Estos compuestos incluyen alquilo de aluminio y haluros de alquilaluminio. Preferiblemente, el grupo alquilo es un grupo alquilo C_1-C_8 , preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_4 , y el haluro es un cloruro. Preferiblemente, el cocatalizador es un tri(C_1-C_4)alquilaluminio, cloruro de di(C_1-C_4)alquilaluminio o dicloruro de (C_1-C_4)alquilaluminio o mezclas de los mismos. Lo más preferible, el grupo alquilo es etilo. En una realización específica, el cocatalizador es cloruro de dietilaluminio (DEAC).

ad c) Donante externo:

En una realización preferida, cada uno de los R_1 y R_2 y R_3 pueden ser, independientemente unos de otros, H o metilo, y R_4 y R_5 pueden seleccionarse independientemente entre sí entre hidrocarbilo C_1-C_4 , en particular hidrocarbilo C_1-C_2 .

[0070] Alternativamente, como donantes externos se prefieren el 2-etilhexilmetacrilato (EHMA) o el isobutilmetacrilato (iBMA), prefiriéndose especialmente este último.

[0071] En una realización, el homopolímero de propileno (A) puede obtenerse, opcionalmente, mediante el procedimiento expuesto anteriormente.

[0072] Por consiguiente, la película de polipropileno orientado biaxialmente de la presente invención comprende una composición de polipropileno, que comprende un homopolímero de propileno (A) que puede obtenerse, opcionalmente

obtenido, por el procedimiento expuesto anteriormente.

[0073] La presente invención se describirá ahora con mayor detalle mediante los ejemplos que se proporcionan a continuación:

Ejemplos:

[0074] A menos que se defina lo contrario, las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la anterior descripción general de la invención, así como a los ejemplos siguientes.

Métodos de medición

MFR₂ (230°C)

[0075] El índice de fluidez del fundido MFR₂ se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga).

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

[0076] La fracción soluble en xileno en frío (XCS) se determina a 23°C de acuerdo con la norma ISO 6427.

Fracción soluble en decalina (DS)

[0077] Se disuelve una muestra de polímero de 2 g en 100 ml de decahidronaftaleno estabilizado (= decalina) calentando a 160°C y agitando durante 1 hora. La solución se enfría a temperatura ambiente durante una hora y luego se coloca en un baño de agua a 25°C durante 1 hora. Se filtra la solución. Se transfieren cuantitativamente 20 ml del filtrado a una bandeja de aluminio alquitranado. La bandeja se coloca sobre una placa caliente a 195°C, cubierto con una corriente lenta de nitrógeno. Cuando el residuo en la bandeja esté casi seco, la bandeja se introduce en un horno de vacío a 140°C durante 2 horas. El concentrado de sólidos totales del filtrado sirve para medir la fracción soluble.

[0078] Calculado como soluble de decalina = {(gramo de residuo)/(gramo de muestra)}x5x 100%.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

[0079] El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), la temperatura de fusión (T_m) y la entalpía de fusión (H_m), la temperatura de cristalización (T_c) y el calor de cristalización (H_c, H_{CR}) se miden con una calorimetría diferencial de barrido (DSC) TA Instrument Q200 en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se ejecuta de acuerdo con la norma ISO 11357 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calor / frío / calor con una velocidad de exploración de 10°C/min en el intervalo de temperatura de -30 a +225°C. La temperatura de cristalización (T_c) y el calor de cristalización (H_c) se determinan a partir del paso de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión (T_m) y la entalpía de fusión (H_m) se determinan a partir del segundo paso de calentamiento.

GPC

[0080] Los promedios de peso molecular (M_w, M_n), y la distribución de peso molecular (MWD), es decir, la relación de M_w/M_n (donde M_n es el peso molecular medio en número y M_w es el peso molecular medio en peso), se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con la norma ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento PolymerChar GPC equipado con un detector de infrarrojos (IR) con columnas 3x Olexis y 1x Olexis Guard de Polymer Laboratories y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-Di-terbutil-4-metilfenol) como solvente a 160°C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 µl de solución de muestra por análisis. El conjunto de columnas se calibró mediante calibración universal (de acuerdo con la ISO 16014-2:2003) con por lo menos 15 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecho en el intervalo de 0,5 kg/mol a 11 500 kg/mol. Las constantes Mark Houwink para PS, PE y PP usadas son las descritas en ASTM D 6474-99. Todas las muestras se prepararon disolviendo 5,0 - 9,0 mg de polímero en 8 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) durante 2,5 horas para el PP o 3 horas para el PE a máx. 160°C bajo agitación suave continua en el automuestreador del instrumento GPC.

Contenido de cenizas:

[0081] El contenido de cenizas del polímero se determinó gravimétricamente determinando el peso relativo, partes por millón, de residuo de combustión del polímero original.

[0082] El residuo de combustión se obtuvo en un proceso de combustión en dos pasos de la muestra de polímero en un crisol de platino.

[0083] El crisol vacío se calienta primero a 1000°C durante 15 minutos en un horno de mufla, luego se deja enfriar

durante 3 horas en un desecador.

A continuación, se determina el peso del crisol en una balanza analítica con un límite de detección de 0,0001 g. (Resultado A)

5 A continuación, se pesan 100 g de la muestra de polímero en el crisol usando una balanza analítica con un límite de detección de 0,0001 g (Resultado B).

[0084] El crisol que contiene la muestra se calienta en la llama de un mechero Bunsen para que el polímero se oxide lentamente en un residuo de ceniza.

10 [0085] A continuación, el crisol con el residuo de ceniza se calienta a 1000°C durante 15 minutos en un horno de mufla y luego se deja enfriar durante 3 horas en un desecador.

15 [0086] El contenido en cenizas se determina pesando el crisol en una balanza analítica con un límite de detección de 0,0001 g (Resultado C).

[0087] El contenido de cenizas (ppm) es $[(C-A)/B] \times 1000000$, luego el peso del residuo dividido por el peso de la muestra de polímero.

20 [0088] El contenido de cenizas, tal como se ha determinado con anterioridad, se realiza por duplicado y se notifica la media. Si la diferencia entre las mediciones es de más de 7 ppm, se realiza una tercera medición.

[0089] El contenido metálico de las cenizas se entiende como las cantidades sumadas de residuos metálicos con respecto a la cantidad de residuos de cenizas.

25 **Cuantificación de aluminio y titanio:**

[0090] El titanio (Ti) y el aluminio (Al) se determinan con ICP-OES, plasma acoplado inductivamente con espectrometría de emisión óptica (Optima 2000DV) a partir de un digerido ácido del residuo y usando patrones de ácidos. El contenido de Ti y Al se notifica en ppm. Preparación del digerido ácido: El residuo se obtiene a partir de 25 g del polímero, humedecido con 10 ml de una mezcla de ácido sulfúrico y ácido acético (10 ml de H₂SO₄ en 400 ml de ácido acético). La muestra humedecida se quema en un plato de cuarzo por ignición directa. El residuo obtenido se calienta luego adicionalmente durante 30 minutos en un horno de mufla mantenido a 625°C. El residuo, después de haberse enfriado, se disuelve en 20 ml de HCl acuoso (500 ml de HCl al 37%/500 de agua desmineralizada) y se filtra a través de un filtro Whatmann 41. La fase líquida se diluye a 100 ml con agua desmineralizada. Este digerido se analiza por ICP-OES.

Cuantificación de la microestructura mediante espectroscopia de NMR

40 [0091] Para cuantificar la isotacticidad y el contenido de comonómero de los polímeros se usó espectroscopia cuantitativa de resonancia magnética nuclear (NMR).

45 [0092] Se registraron espectros cuantitativos de ¹³C{¹H} NMR en el estado de solución usando un espectrómetro de NMR Bruker Advance III 400 que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para ¹H y ¹³C respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de temperatura extendida de 10 mm optimizado para ¹³C a 125°C usando gas nitrógeno para todos los neumáticos.

[0093] Para los homopolímeros de polipropileno se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano-*d*₂ (TCE-*d*₂). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque térmico, el tubo de NMR se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante por lo menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración se eligió 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 excitación estándar de un solo pulso utilizando el esquema de desacoplamiento NOE y 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 8192 (8k) transitorios 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 acetilacetato de cromo-(III) (Cr(acac)₃), lo que dio como resultado una solución de 65 mM de agente de relajación en solvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Para garantizar una solución homogénea, después de la preparación inicial de la muestra en un bloque térmico, el tubo de NMR se calentó adicionalmente en un horno rotatorio durante por lo menos 1 hora. Tras la inserción en el imán, el tubo se hizo girar a 10 Hz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta resolución y cuantitativamente necesaria para una cuantificación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación estándar de un único pulso sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, un retardo de reciclado de 1 s y un 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.

5 [0094] Los espectros cuantitativos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR se procesaron, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos propios.

10 [0095] Para los copolímeros de etileno-propileno, todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del solvente. Este enfoque permitió una referenciación comparable incluso cuando no estaba presente esta unidad estructural.

15 [0096] Para los homopolímeros de polipropileno todos los desplazamientos químicos están referenciados internamente a la pentada isotáctica de metilo (mmmm) a 21.85 ppm.

[0097] Se observaron señales características correspondientes a defectos regio (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 comonómero.

20 [0098] La distribución de tacticidad se cuantificó mediante la integración de la región de metilo entre 23,6-19,7 ppm corrigiendo cualquier sitio no relacionado con las secuencias estereo 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).

25 [0099] Específicamente la influencia de defectos regio y comonómero en la cuantificación de la distribución de tacticidad fue corregida por sustracción de integrales representativas de defectos regio y comonómero de las regiones integrales específicas de las secuencias estereoscópicas.

30 [0100] La isotacticidad se determinó a nivel de pentada y se notificó como el porcentaje de secuencias de pentada isotáctica (mmmm) con respecto a todas las secuencias de pentada:

$$[\text{mmmm}\%] = 100 * (\text{mmmm} / \text{suma de todas las pentadas})$$

35 [0101] La fracción molar de etileno en el polímero se cuantificó usando el método de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) mediante la integración de múltiples señales en toda la región espectral de un espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ adquirido usando condiciones definidas. Se eligió este método por su precisión, su naturaleza robusta y su capacidad para tener en cuenta la presencia de defectos regio cuando es necesario. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad a un intervalo más amplio de contenidos de comonómero.

40 [0102] El porcentaje molar de incorporación de comonómero en el polímero se calculó a partir de la fracción molar de acuerdo con:

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

45 [0103] El porcentaje en peso de incorporación de comonómero en el polímero se calculó a partir de la fracción molar de acuerdo con:

$$E [\% \text{ en peso}] = 100 * (fE * 28.05) / ((fE * 28.05) + ((1-fE) * 42.08))$$

50 [0104] La distribución de la secuencia de comonómero a nivel de tríada se determinó usando el método de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. Macromolecules 15 (1982) 1150) mediante la integración de múltiples señales a través de toda la región espectral de un espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ adquirido usando condiciones definidas. Este método se eligió por su naturaleza robusta. Las regiones integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad a un intervalo más amplia de contenidos de comonómero.

55 [0105] El porcentaje molar de una secuencia de tríada de comonómero dada en el polímero se calculó a partir de la fracción molar determinada mediante el método de Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. Macromolecules 15 (1982) 1150) de acuerdo con:

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

60 Resistencia a la ruptura dieléctrica

Prueba de ruptura y diseño de electrodos:

65 [0106] La resistencia a la ruptura dieléctrica se determinó en general de acuerdo con la norma DIN IEC 60243-2

usando corriente continua (CC), una tasa de rampa de voltaje de 250 V/s y un área de electrodo activo de 2,84 cm² que se deduce del diámetro del electrodo de forma cilíndrica (2,5 cm) reducido en 0,6 cm debido a un radio de borde de 0,3 cm (configuración de Cilindro / Placa de IEC 60243-1 y -2).

[0107] Se usó el diseño de electrodo estándar IEC 60243-2 con la modificación de colocar la película de BOPP entre el electrodo del cilindro superior y una almohadilla de elastómero espumado (por ejemplo, una alfombrilla de ratón) envuelta con una lámina de alúmina colocada en el electrodo de tierra.

[0108] La intensidad de campo de ruptura dieléctrica se evaluó de acuerdo con un método descrito en detalle en IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation (2013), Vol. 20(3), págs. 937-946.

[0109] La intensidad de campo de ruptura dieléctrica se obtuvo como el parámetro de escala α de una distribución de Weibull de dos parámetros ajustada sobre la base de 50 resultados, medidos con un área de electrodo activo de 2,84 cm² usando una tasa de rampa de voltaje de CC de 250 V/s en películas con un espesor de 3,8-4,2 μ m.

[0110] En cada película de BOPP, la resistencia a la ruptura se midió 50 veces como se describe a continuación. Las 50 mediciones de ruptura se distribuyeron sobre un área de película de BOPP de aproximadamente 2,5 m² midiendo de acuerdo con una cuadrícula de 10 x 5, es decir, una fila de 10 rupturas a lo ancho de la TD y en total midiendo 5 de tales filas a lo largo de la MD de la película de BOPP.

[0111] Para llevar a cabo este plan de medición, se cortaron especímenes de película de BOPP de las 50 posiciones de rejilla, y se descompusieron individualmente con el diseño de electrodos como se ha descrito anteriormente. El lado de la película opuesto al rodillo enfriador estaba orientado hacia el electrodo superior. Se descartaron las rupturas fuera de la zona del electrodo activo a través de una chispa. Después de producirse una ruptura, se midió tres veces el espesor de la película alrededor del orificio de ruptura y se promedió. La intensidad de ruptura (campo) E_b (kV/mm) es el voltaje de ruptura (kV) dividido por el espesor medio de la muestra d (mm).

Evaluación estadística

[0112] Para evaluar una distribución de ruptura, DBD, IEC 62539 recomienda distribuciones de valores extremos, como la distribución de Weibull de dos parámetros (2-Weibull), la distribución de Weibull de tres parámetros (3-Weibull), la distribución lognormal y la 1ª distribución asintótica de valor extremo (1AEV). En general, cuando no se conoce el mecanismo de ruptura, se elige principalmente una distribución estadística por la calidad del ajuste. Sin embargo, la mayoría de los autores usan la distribución de Weibull, cuya función de distribución de densidad acumulada para la variante de tres parámetros viene dada por $\alpha\beta$ ecuación 1:

$$F(E_b) = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{E_b - \delta}{\alpha} \right]^\beta \right\}$$

$$F(E_b) = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{E_b}{\alpha} \right]^\beta \right\}$$

[0113] En la misma, $F(E_b)$ es la probabilidad acumulada de fallo en el campo de ruptura E_b , α es el parámetro de Escala que representa la media de la distribución, β es el parámetro de Forma que representa la dispersión y δ es el parámetro de localización, denominado por algunos el parámetro umbral. Esta forma de la distribución de Weibull (3-Weibull) supone una probabilidad de fallo cero cuando el campo aplicado es inferior al umbral, es decir, $F(E_b) = 0$, para $E_b < \delta$. Esta forma de la distribución de Weibull se usa raramente, ya que la mayoría de los autores suponen que $\delta = 0$, es decir, que el fallo puede producirse en cualquier campo aplicado ($F(E_b) > 0$ para $E_b > 0$ (ecuación 2).

[0114] En la presente se usa la distribución de Weibull de dos parámetros y el parámetro de Forma α se indica como $E_{b63.2}$ como la resistencia a la ruptura (media) de la película de BOPP. Para obtener $E_{b63.2}$ (α) se requiere un procedimiento de ajuste, es decir, los dos parámetros α y β se varían de modo que la distribución de Weibull ajustada coincide mejor con los datos experimentales. Este procedimiento puede realizarse como una función general de software de gráficos (por ejemplo, Origin) o de paquetes de software estadístico (por ejemplo, Minitab).

Descripción del materiales:

Materias primas:

[0115] El metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el metacrilato de 2-etilhexilo, el metacrilato de isobutilo y el

metacrilato de terc-butilo fueron suministrados por Sigma-Aldrich y se rociaron adicionalmente con argón antes de su uso como donantes externos en la polimerización. El cocatalizador de cloruro de dietilaluminio (DEAC) fue suministrado por Chemtura y se usó como solución al 10% en decano.

5 [0116] El catalizador Lynx900 fue proporcionado por Grace y se usó tal como se recibió.

Condiciones de polimerización para las muestras de la tabla 1:

10 [0117] El procedimiento de polimerización se llevó a cabo usando un reactor de presión paralelo (PPR) según el siguiente protocolo: Las lechadas de catalizador en dodecano se preactivaron durante la noche (~18 horas) añadiendo una cantidad objetivo de activador de aluminio (DEAC, como solución en decano) y donante externo como solución en decano. Las mezclas de lechada se agitaron bien y se dejaron reposar en una caja de guantes durante la noche. El proceso de polimerización propiamente dicho se inició al día siguiente evacuando y purgando diez veces las celdas del reactor con propileno gaseoso. Después de esto, se añadieron solvente (decano) y captador (DEAC) hasta un volumen total de 4,1 ml. A continuación, el sistema se presurizó a 2,8 bares (40 psi) con propileno durante dos etapas. 15 Después de esto, se añadió una porción adecuada de hidrógeno, en forma de mezcla H_2/N_2 . Después de la adición de H_2 , los reactores se calentaron hasta 70°C y se dejó que la temperatura y las presiones se estabilizaran. Las lechadas de catalizador preactivado se homogeneizaron en una placa agitadora agitando a 1500 rpm. Se transfirieron alícuotas de las lechadas a las celdas de una en una con un brazo robótico equipado con una aguja. Simultáneamente se dosificó decano adicional como agente de arrastre para llevar el volumen total de líquido a 5 ml en el reactor. Cada adición de catalizador iba seguida de un paso de lavado con aguja. El solvente adicional redujo ligeramente la presión dentro de las celdas, por lo que se volvió a aumentar la presión a 6,1 bares (89 psi) con C_3 gaseoso adicional y se mantuvo en ese nivel durante toda la polimerización. La polimerización continuó durante 120 minutos antes de inactivarse aumentando la presión a 13,8 bares (200 psi) con CO_2 . Los reactores se dejaron enfriar y se purgaron lentamente con nitrógeno. Se extrajeron los 48 viales y se transfirieron a la Genevac, una centrifugadora calentada y evacuada, donde se evaporó el solvente durante toda la noche. Al día siguiente se pesaron los viales y se compararon con su valor original para obtener el rendimiento.

Ejemplo inventivo IE1a - IBMA

30 [0118] Se polimerizó el catalizador Lynx900 con metacrilato de isobutilo (iBMA) como donante externo, la relación donante:Ti fue de 0,4 mol/mol, la relación DEAC:Ti fue de 6 mol/mol.

35 [0119] La actividad catalítica media de 6 células fue de 0,27 g PP/mg cath, Mw 543000 g/mol. El polímero recogido se caracterizó con un punto de fusión de 165°C y la isotacticidad de pentada por NMR fue de 96,49% *mmmm*. Por tanto, con este donante inventivo se obtuvo una combinación de Mw e isotacticidad elevados (C2) con una actividad elevada como en C1. El ejemplo IE1a se produjo a escala de laboratorio, el ejemplo IE1b de la tabla 2 se produjo por consiguiente a mayor escala.

Ejemplo inventivo IE2 - EHMA

[0120] Se polimerizó el catalizador Lynx900 con 2-etilhexilmetacrilato (EHMA) como donante externo, Donante:Ti 0,4 mol/mol, DEAC:Ti 6 mol/mol.

45 [0121] La actividad catalítica media de 6 células fue de 0,28 g PP/mg cath, Mw 553000 g/mol. El polímero recogido se caracterizó con un punto de fusión (Mp) de 164,8°. De nuevo, con este donante inventivo se obtuvo una combinación de Mw e isotacticidad (C2) altos con alta actividad (C1).

Ejemplo comparativo C1

50 [0122] Se polimerizó el catalizador Lynx900 sin ningún donante externo con una proporción de cloruro de dietilaluminio (DEAC):Ti de 6 mol/mol.

55 [0123] La actividad catalítica media de 6 células fue de 0,20 g PP/g cath, Mw 403000. El polímero recogido se caracterizó con un punto de fusión (Mp) de 161°C y la isotacticidad de pentada por NMR fue del 92,73%.

Ejemplo comparativo C2a MMA

60 [0124] Se polimerizó el catalizador Lynx900 con metacrilato de metilo (MMA) como donante externo, la relación Donante:Ti fue de 0,4 mol/mol, la relación DEAC:Ti fue de 6 mol/mol.

[0125] La actividad catalítica media de 6 células fue de 0,135 g PP/mg cath, Mw 507000 g/mol. El polímero recogido se caracterizó con un punto de fusión (Mp) de 164,1°C y la isotacticidad de pentada por NMR fue del 96,77%.

65 [0126] El ejemplo CE2a se produjo a escala de laboratorio, el ejemplo CE2b de la tabla 2 se produjo, por

consiguiente, a mayor escala.

Ejemplo comparativo C3 EMA

[0127] Se polimerizó el catalizador Lynx900 con metacrilato de etilo (EMA) como donante externo, la relación Donante:Ti fue de 0,4 mol/mol, la relación DEAC:Ti fue de 6 mol/mol.

[0128] La actividad catalítica media de 6 células fue de 0,177 g PP/mg cath, Mw 493000 g/mol. El polímero recogido se caracterizó con un punto de fusión (Mp) de 163,7°C. El polímero producido con EMA como C3 mostró un equilibrio similar de baja actividad/alto Mw al del polímero producido con MMA como C2.

Ejemplo comparativo C4 TBMA

[0129] Se polimerizó el catalizador Lynx900 con metacrilato de terc-butilo (TBMA) con alta carga estérica como donante externo, la relación donante:Ti fue de 0,4 mol/mol, la relación DEAC:Ti de 6 mol/mol.

[0130] La actividad catalítica media de 6 células fue de 0,34 g PP/mg cath, Mw 430000 g/mol. El polímero recogido se caracterizó con un punto de fusión (Mp) de 161,1°C. Los resultados fueron por tanto similares al ejemplo C1 sin donante, en el que se produjo material de bajo Mw y baja isotacticidad.

Tabla 1 Propiedades del polímero (a escala de laboratorio)

		IE1a	IE2	C1	C2a	C3	C4
Donante		IBMA	EHMA	ninguno	MMA	EMA	TBMA
Mw [kg/mol]	Kg/mol	543	553	403	507	493	430
Temperatura de fusión	°C	165.1	164.8	161.0	164.1	163.7	161.1
Isotacticidad de pentada por NMR <mmmm>	%	96.5	-	92.7	96.8	-	-
Rendimiento (PP/cat)	g/mg	0.27	0.28	0.20	0.135	0.177	0.34

[0131] Como se ejemplifica en IE1a y IE2, el proceso inventivo proporciona un mayor rendimiento y permite la producción de polipropilenos que tienen tanto un alto peso molecular (Mw), una mayor temperatura de fusión combinada con una alta isotacticidad y, como se muestra en la tabla 2 a continuación, menos cantidades o residuos de catalizador en el polímero debido al mayor rendimiento.

Polimerización de los materiales de la tabla 2 usados para producir películas:

[0132] Los ejemplos de resina de referencia CE2b se han producido de acuerdo con la descripción del Ejemplo Comparativo CE2 de la EP2543684A.

[0133] Los ejemplos inventivos IE1 y IE2 de la presente invención se han producido como los ejemplos de referencia, sin embargo en la preparación del catalizador se usó metacrilato de isobutilo en lugar de MMA.

Producciones de películas:

[0134] Las composiciones de polipropileno se extruyeron usando la línea de orientación biaxial a escala piloto propiedad y operada por Brückner Maschinenbau GmbH. Las películas se extruyeron a una velocidad de aproximadamente 30 kg/h sobre un rodillo de enfriamiento mantenido a 90°C en láminas de 180 µm de espesor con una velocidad de rodillo de enfriamiento/película de 10 m/min. La película se introdujo a 10 m/min en la unidad MDO, que consistía en 12 rodillos, de los cuales los seis primeros se calentaron a entre 95 y 130°C para precalentar la película, los dos siguientes se mantuvieron a 140°C para el estiramiento y los cuatro últimos se mantuvieron entre 110-124°C para el recocido. El paso de estirado en la dirección de la máquina (MD) se realizó entre el 8º rodillo y el 9º, haciendo funcionar los rodillos 9 a 12 a 50 m/min, creando de este modo la película estirada de MDO o MD. La película de MDO se introducía continuamente en el bastidor de tensión a 180-175°C para el precalentamiento, 175-165°C para el estirado y 165-170°C para la relajación. En la operación del bastidor tensión, la distancia entre clips de MD era constante y la película de MDO sólo se estiraba en dirección transversal (TD) en la zona de estirado divergente del bastidor de tensión. La relación de estirado de ingeniería en MD y TD fue de 5,0 por 9,0.

[0135] La película producida tenía un espesor de 3,9 +/- 0,1 µm.

Tabla 2 Propiedades del polímero determinadas en la muestra a gran escala:

		IE1b	CE2b
Donante		IBMA	MMA
MFR 230/2.16	g/10 min	3.3	3.5
Contenido de cenizas	ppm	12	12
Contenido de Al	ppm	0.7	2.4
Contenido de Ti	ppm	0.5	1.0
Solubles de decalina	% en peso	1.4	1.2
Contenido metálico de la ceniza	% en peso	10	28.3
Relación Al / Ti	%	1.4	2.4
Resistencia a la ruptura dieléctrica (determinada en la película)	kV/mm	607	587

[0136] Se demuestra que tanto el polímero como la película de polipropileno orientado biaxialmente tienen menores cantidades de residuos de aluminio y titanio en el polímero, así como un contenido más bajo de metales en las cenizas, y proporcionan una mejor resistencia a la ruptura dieléctrica. Se consigue el objeto de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un homopolímero de polipropileno que tiene

un contenido de fracción pentada isotáctica del 93,0 al 99,6%,
 un índice de fluidez del fundido MFR₂ medido con una carga de 2,16 kg a 230°C de acuerdo con la norma ISO 1133 de 0,4 a 10,0 g/10 min,
 un contenido de aluminio de más de 0,0 ppm y
 un contenido de titanio de más de 0,0 ppm, medido de acuerdo con el método proporcionado en la descripción, y
 un contenido en cenizas de más de 0,0 a 50,0 ppm, medido de acuerdo con el método proporcionado en la descripción, todo ello sobre la base de la cantidad total de la composición de polipropileno,
caracterizado porque la ceniza contiene más del 0,0 hasta como máximo un 25,0% en peso, sobre la base de la cantidad total del contenido de cenizas, de la cantidad sumada de metales seleccionados de elementos de los Grupos 4 hasta 13 inclusive de la tabla periódica de la IUPAC, y
porque la relación de peso entre el aluminio y el titanio en la ceniza está en el intervalo de 0,8 a 2,0.

2. Un homopolímero de polipropileno de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un contenido en aluminio comprendido entre más de 0,0 y 1,50 ppm, preferiblemente en el intervalo de 0,30 a 1,30, o de 0,50 a 1,25 ppm, y/o un contenido en titanio entre más de 0,0 y 1,00, preferiblemente en el intervalo de 0,20 a 0,75 ppm o de 0,30 a 0,70 ppm.

3. Una película de polipropileno orientado biaxialmente que comprende una composición de polipropileno, en donde la composición de polipropileno comprende un homopolímero de propileno (A) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2.

4. La película de polipropileno orientado biaxialmente de acuerdo con la reivindicación 3, en donde los metales son elementos del Grupo 4 y/o del Grupo 13, preferiblemente aluminio y/o titanio y opcionalmente están presentes en una cantidad sumada en el intervalo del 1,0 - 20,0% en peso o del 3,0 - 15,0% en peso sobre la base de la cantidad total del contenido de cenizas.

5. La película de polipropileno orientado biaxialmente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3-4, en donde la composición de polipropileno tiene un contenido en cenizas de 1,0 - 40,0 o 4,0 - 30,0 ppm.

6. La película de polipropileno orientado biaxialmente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en donde la composición de polipropileno comprende del 95,0 al 99,9% en peso del homopolímero de propileno (A) sobre la base del peso total de la composición de polipropileno. y/o el homopolímero de propileno (A) tiene una isotacticidad de pentada del 96,0 al 98,5%.

7. La película de polipropileno orientado biaxialmente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 3-6, en donde la película comprende

una capa que consiste en la composición de polipropileno, que comprende opcionalmente una capa metálica y/o la película se estira simultáneamente en la dirección de la máquina y en la dirección transversal.

8. La película de polipropileno orientado biaxialmente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3-7 que tiene una intensidad de campo de ruptura dieléctrica E_b63,2, determinada de acuerdo con la norma DIN IEC 60243-2 y obtenida como el parámetro de escala α de una distribución de Weibull ajustada de dos parámetros sobre la base de 50 resultados, medidos con un área de electrodo activo de 284 cm² usando una tasa de rampa de voltaje CC de 250 V/s en películas con un espesor de 3,8-4,2 μ m, de entre 550 kV/mm y 630 kV/mm, preferiblemente de entre 570 kV/mm y 620 kV/mm, o de entre 580 kV/mm y 610 kV/mm.

9. Un condensador que comprende una película aislante que comprende una capa de la película de polipropileno orientado biaxialmente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3-8.

10. Un proceso para producir una película de polipropileno orientado biaxialmente que comprende los pasos de:

(1) proporcionar una composición de polipropileno que comprende

un homopolímero de propileno (A) que tiene un contenido de fracción de pentada isotáctica del 93,0 al 98,0% y un índice de fluidez del fundido MFR₂ medido con una carga de 2,16 kg a 230°C de acuerdo con la norma ISO 1133, de 0,4 a 10,0 g/10 min, y que tiene
 un contenido en aluminio de más de 0,0 ppm, opcionalmente hasta 1,50 ppm y
 un contenido de titanio de más de 0,0 ppm, opcionalmente de hasta 1,00 ppm, medido de acuerdo con el método proporcionado en la descripción, y
 un contenido en cenizas de más de 0,0 hasta 50,0 ppm, medido de acuerdo con el método proporcionado en

la descripción, todo ello sobre la base de la cantidad total de la composición de polipropileno, **caracterizado porque** la ceniza contiene más del 0,0% en peso hasta un máximo del 25,0% en peso, preferiblemente del 1,0% al 20,0% en peso o del 3,0% al 15,0% en peso, sobre la base de la cantidad total del contenido de ceniza, de la cantidad sumada de metales seleccionados de entre los elementos de los Grupos 4 a 13 inclusive de la tabla periódica de la IUPAC, los metales siendo preferiblemente aluminio y titanio, y **porque** la relación de peso entre el aluminio y el titanio en la ceniza está en el intervalo de 0,8 a 2,0;

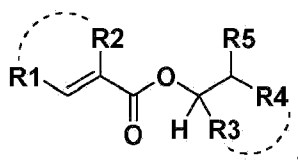
(2) extruir la composición de polipropileno para obtener una película plana,
 (3) orientar la película plana simultáneamente en la dirección de la máquina y en la dirección transversal para obtener la película de polipropileno orientado biaxialmente, y
 (4) recuperar la película de polipropileno orientado biaxialmente que tiene una intensidad de campo de ruptura dieléctrica $E_{b63,2}$ de entre 550 kV/mm y 630 kV/mm, que se obtiene como el parámetro de escala α de una distribución de Weibull ajustada de dos parámetros sobre la base de 50 resultados, medidos con un área de electrodo activo de 2,84 cm² usando una tasa de rampa de voltaje de CC de 250 V/s en películas con un espesor de 3,8-4,2 μ m.

11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la composición de polipropileno comprende además igual o más del 99,0% en peso, sobre la base del peso total de la composición de polipropileno, del homopolímero de propileno y/o del 0,01 a igual o menos del 1,0% en peso, sobre la base del peso total de la composición de polipropileno, de aditivos.

12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, en donde la orientación simultánea de la película plana en la dirección de la máquina y en la dirección transversal para obtener la película de polipropileno orientado biaxialmente se realiza en un proceso continuo y/o en donde la película de polipropileno orientado biaxialmente es una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8.

13. El homopolímero de polipropileno de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que puede obtenerse mediante un proceso de polimerización en lechada para la preparación de un homopolímero de polipropileno que tiene un contenido de solubles de decalina en el intervalo del 0,0 al 3,5% en peso, preferiblemente en el intervalo del 1,0 al 3,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 1,3 al 2,5% en peso, en donde el sistema catalizador comprende:

- a) Un catalizador Ziegler-Natta,
- b) Cocatalizador de organoaluminio,
- c) Donante externo de fórmula (I)



en donde

R1 y R2 son independientemente H o hidrocarbilo C₁-C₃ saturado o insaturado, opcionalmente enlazados entre sí para dar una o más estructuras cíclicas; R3 y R4 son independientemente H o hidrocarbilo C₁-C₄, opcionalmente enlazados entre sí para dar una o más estructuras cíclicas; R5 es H o hidrocarbilo C₁-C₁₂, con la condición de que por lo menos un radical de R₃-R₅ no sea un hidrógeno.