



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2025년03월28일  
(11) 등록번호 10-2788647  
(24) 등록일자 2025년03월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B32B 27/32* (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)  
*B32B 27/18* (2006.01) *B32B 7/035* (2019.01)  
*C08F 110/06* (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)  
*C08L 23/12* (2006.01) *H01G 4/32* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*B32B 27/32* (2021.01)  
*B32B 27/08* (2021.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7029929
- (22) 출원일자(국제) 2021년02월03일  
 심사청구일자 2022년08월30일
- (85) 번역문제출일자 2022년08월30일
- (65) 공개번호 10-2022-0134612
- (43) 공개일자 2022년10월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/003914
- (87) 국제공개번호 WO 2021/176930  
 국제공개일자 2021년09월10일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2020-038760 2020년03월06일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP2002154187 A\*  
 JP2017222759 A\*  
 KR1020180082604 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
 가부시키가이샤 프라임 폴리머  
 일본 도쿄도 주오쿠 야에수 2초메 2반 1고
- (72) 발명자  
 비루카와 준  
 일본 지바켄 이치하라시 지구사카이간 3 가부시키  
 가이샤 프라임 폴리머 내  
 다무라 사토시  
 일본 지바켄 이치하라시 지구사카이간 3 가부시키  
 가이샤 프라임 폴리머 내  
 시미즈 히로키  
 일본 지바켄 이치하라시 지구사카이간 3 가부시키  
 가이샤 프라임 폴리머 내
- (74) 대리인  
 제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이지혜

(54) 발명의 명칭 **콘텐츠용 다층 폴리프로필렌 필름**

**(57) 요약**

본 발명의 목적은, 고온 절연 파괴 강도(고온 BDV)가 우수하고, 또한 내블로킹성을 갖고, 장기간 보존하더라도 조해제 등의 블리드 아웃이 억제된 콘텐츠용 필름을 얻는 것에 있고, 본 발명은, 프로필렌 단독중합체(X) 및 폴리머계 α 결정 조해제(C)를 0.0001~0.05질량% 포함하는 프로필렌 중합체 조성물로 이루어지는 기층의 적어도 편면에 프로필렌계 중합체(Y)로 이루어지는 표층 또는 이층을 갖고, 또한 기층 및 표층 또는 이층이 연신되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 콘텐츠용 다층 폴리프로필렌 필름에 관련된다.

(52) CPC특허분류

*B32B 27/18* (2013.01)

*B32B 7/035* (2022.08)

*C08F 110/06* (2013.01)

*C08L 101/00* (2013.01)

*C08L 23/12* (2013.01)

*H01G 4/32* (2013.01)

*B32B 2307/538* (2013.01)

*B32B 2323/10* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

프로필렌 단독중합체(X) 및 폴리머계  $\alpha$  결정 조핵제(C)를 0.0001~0.05질량% 포함하는 프로필렌 중합체 조성물로 이루어지는 기층의 적어도 편면에 프로필렌계 중합체(Y)로 이루어지는 표층 또는 이층(裏層)을 갖고, 상기 프로필렌계 중합체(Y)가, 폴리머계  $\alpha$  결정 조핵제(C)를 포함하지 않는 중합체이거나, 또는, 폴리머계  $\alpha$  결정 조핵제(C)의 함유량이 0.00001질량% 미만인 프로필렌 단독중합체이고, 또한 기층 및 표층 또는 이층이 모두 연신되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 콘텐츠용 다층 폴리프로필렌 필름.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 기층의 편면에 표층 및 기층의 다른 편면에 이층을 갖고 이루어지는 콘텐츠용 다층 폴리프로필렌 필름.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리머계  $\alpha$  결정 조핵제가, 유리 전이 온도 및/또는 용점( $T_m$ )이 280℃ 이상인 중합체인 콘텐츠용 다층 폴리프로필렌 필름.

**청구항 5**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 표층 및 이층의 표면 거칠기  $R_a$ 가 0.2 이상인 콘텐츠용 다층 폴리프로필렌 필름.

**청구항 6**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 프로필렌 단독중합체(X)가 하기 요건(1)~(5)를 만족시키는 콘텐츠용 다층 폴리프로필렌 필름.

- (1) 멜트 플로 레이트(MFR)(ASTM D1238, 230℃, 2.16kg 하중하)가 1~10g/10분의 범위,
- (2)  $^{13}C$ -NMR을 이용하여 측정된 mmmm이 0.930~0.999의 범위,
- (3) 회분 함유량이 50질량ppm 이하,
- (4) 염소 함유량이 5질량ppm 이하, 및
- (5) 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 중량 평균 분자량( $M_w$ )과 수 평균 분자량( $M_n$ )의 비( $M_w/M_n$ )가 4.5~12.0의 범위.

**발명의 설명**

**기술분야**

본 발명은 콘텐츠용 폴리프로필렌 필름에 관한 것이다.

**배경기술**

2축 연신 폴리프로필렌 필름은, 기계적 특성, 내열성, 화학적 안정성 및 절연 특성 등이 우수하기 때문에, 포장 용도 및 테이프 용도뿐만 아니라, 콘텐츠용 필름으로서 폭넓게 이용되고 있다. 콘텐츠용 필름은, 주로 자동차

[0001]

[0002]

분야나 가전 분야 등에서 수요가 높아지고 있어, 더한층의 소형화, 고용량화 및 고신뢰성이 요망되고 있다. 특히, 하이브리드 카 및 전기 자동차 용도와 같이 고출력화로 콘덴서를 사용하는 경우에는, 트랜지스터나 콘덴서 등의 회로에 대전류가 흘러 사용 온도가 높아지기 때문에, 콘덴서의 고온하에서의 내전압성도 요구되고 있다.

[0003] 콘덴서용 필름의 특성을 개량하는 방법으로서, 입체규칙성이 우수한 폴리프로필렌에  $\alpha$  핵 형성제를 첨가하여 2축 연신 필름의 열변형 온도를 올려 내열성을 개량하는 방법(예를 들면, 특허문헌 1, 특허문헌 2), 폴리프로필렌에 유기계 조핵제를 첨가하여 2축 연신 필름의 고온하에서의 높은 내전압성 및 절연 파괴 특성을 개량하는 방법(특허문헌 3), 혹은 입체규칙성이 우수한 폴리프로필렌에  $\alpha$  핵 형성제를 첨가하여 이루어지는 2축 연신 필름의 적어도 편면에, 입체규칙성이 우수한 폴리프로필렌에 실리카 입자를 첨가하여 이루어지는 표면층을 적층하여 표면의 광택도가 140% 이상이 되는 방법(특허문헌 4) 등, 여러 가지 개량 방법이 제안되어 있다.

[0004] 그러나, 어느 방법에서도, 아직 고온 절연 파괴 강도(고온 BDV)의 개량 효과는 충분하지는 않고, 또한 유기계 조핵제를 첨가한 경우는, 2축 연신 필름의 표면에 유기계 조핵제가 블리드 아웃하는 경우가 있고, 또한 블리드 물에 의해 캐스트 롤을 비롯한 생산 설비가 오염될 우려가 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 제5586784호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공표 2018-538373호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 2015-201616호 공보
- (특허문헌 0004) 국제 공개 제2016/043217호 팸플릿

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은, 고온 절연 파괴 강도(고온 BDV)가 우수하고, 또한 내블로킹성을 갖고, 장기간 보존하더라도 조핵제 등의 블리드 아웃이 억제된 콘덴서용 필름을 얻는 것에 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은, 프로필렌 단독중합체(X) 및 폴리머계  $\alpha$  결정 조핵제(C)를 0.0001~0.05질량% 포함하는 프로필렌 중합체 조성물로 이루어지는 기층의 적어도 편면에 프로필렌계 중합체(Y)로 이루어지는 표층 또는 이층(裏層)을 갖고, 또한 기층 및 표층 또는 이층이 모두 연신되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 콘덴서용 다층 폴리프로필렌 필름에 관련된다.

#### 발명의 효과

[0008] 본 발명의 콘덴서용 다층 폴리프로필렌 필름은, 폴리머계  $\alpha$  결정 조핵제를 포함하는 기층과, 프로필렌계 중합체 조성물로 이루어지는 표층 및/또는 이층을 구비하는(표층, 이층이란 기층에 접하는 층) 다층 필름이므로, 장기 보존하더라도  $\alpha$  결정 조핵제의 블리드 아웃이 억제되고, 또한 표면 거칠기가 커짐으로써 내블로킹성이 부여되고, 구정(球晶) 사이즈도 미세화되어 있어, 보이드가 억제되어 고온 BDV와 내블로킹성의 쌍방이 양립되어 있다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

[0010] [프로필렌 단독중합체(X)]

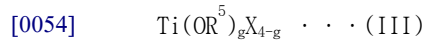
[0011] 본 발명에 따른 콘덴서용 다층 폴리프로필렌 필름의 기층을 형성하는 프로필렌 중합체 조성물에 포함되는 성분의 하나인 프로필렌 단독중합체(X)는, 프로필렌의 단독중합체이고, 바람직하게는 하기 요건(1)~(5)를 만족시킨다.

- [0012] <요건(1)>
- [0013] MFR(ASTM D1238, 230℃, 2.16kg 하중하)이 1~10g/10분, 바람직하게는 2~6g/10분, 보다 바람직하게는 2.5~5g/10분의 범위에 있다. MFR이 1.0g/10분 미만인 경우, 압출기에서의 필름 원반(原反)의 성형이 곤란하고, 또한 필름 연신 시에 척 어긋남 등이 생겨, 원하는 콘텐츠용 다층 폴리프로필렌 필름이 얻어지지 않는다. 또한, MFR이 10.0g/10분을 초과하면, 연신 시에 필름의 파단이 다발하는 등, 연신 다층 필름의 생산성이 대폭으로 저하된다. 한편, MFR은, 프로필렌 단독중합체의 중합 시에 수소 첨가량을 조정하는 것에 의해 조절할 수 있다. MFR은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0014] <요건(2)>
- [0015] <sup>13</sup>C-NMR에 의해 구해지는 메소 펜타드 분율(mmmm)이 0.930~0.999, 바람직하게는 0.940~0.998, 보다 바람직하게는 0.950~0.997의 범위에 있다.
- [0016] mmmm이 상기 범위에 있는 프로필렌 단독중합체를 이용하는 것에 의해, 얻어지는 콘텐츠용 다층 폴리프로필렌 필름은 고온 내전압성이 우수하다. 여기에서, 메소 펜타드 분율은, 분자쇄 중의 오연자(五連子) 아이소택틱 구조의 존재 비율을 나타내고 있고, 프로필렌 모노머 단위가 5개 연속해서 메소 구조를 갖는 연쇄의 중심에 있는 프로필렌 구조 단위의 분율이다. 메소 펜타드 분율은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다.
- [0017] <요건(3)>
- [0018] 회분 함유량이 50질량ppm 이하, 바람직하게는 20질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 10질량ppm 이하이다.
- [0019] 회분 함유량이 50질량ppm을 초과하면, 얻어지는 콘텐츠용 다층 폴리프로필렌 필름의 내전압성이 저하될 뿐만 아니라, 장기적인 콘텐츠 특성도 저하된다. 회분 함유량은, 펠릿을 도가니에 넣어 완전히 연소시키고, 그 도가니를 전기로 내에서, 800℃에서 2시간 회화시키고, 도가니에 남은 재를 계측하여 회분(ppm)을 구한 것이다.
- [0020] 회분은, 프로필렌 단독중합체에 포함되는 올레핀 중합 촉매에서 유래하는 성분이다. 회분 함유량이 적은 프로필렌 단독중합체는 고효성의 촉매를 이용하거나, 중합한 프로필렌 단독중합체 중의 촉매를 분해 및/또는 제거하는 것에 의해 제조할 수 있다.
- [0021] <요건(4)>
- [0022] 염소 함유량이 2질량ppm 이하이고, 바람직하게는 1.5질량ppm 이하이며, 보다 바람직하게는 1.2질량ppm 이하이다.
- [0023] 염소 함유량이 2질량ppm을 초과하면, 얻어지는 콘텐츠용 다층 폴리프로필렌 필름의 내전압성이 저하될 뿐만 아니라, 장기적인 콘텐츠 특성도 저하된다. 콘텐츠 사용 시에 있어서 필름 내부의 염소 이온 근방의 전계가 국소적으로 증대되고, 거기로부터 절연 파괴가 생기기 쉬워지기 때문에 내전압이 저하된다고 풀이된다. 염소는 프로필렌을 단독중합할 때에 이용하는 촉매에 기인하는 것이고, 사용하는 촉매의 종류, 양을 제어하고, 또한 프로필렌 단독중합체를 후처리하는 것에 의해, 상기 범위 내로 제어할 수 있다.
- [0024] 염소 함유량은, 프로필렌 단독중합체 0.8g을 미쓰비시 가세이사제 연소 장치를 이용하여 아르곤/산소 기류하에서, 400~900℃에서 연소한 후, 연소 가스를 초순수로 포집하고 농축 후의 시료액을, 닛폰 다이오넥스(주) DIONEX-DX300형 이온 크로마토 측정 장치를 이용하고, 음이온 컬럼 AS4A-SC(다이오넥스사제)를 이용하여 측정해서 구한 것이다. 염소는, 프로필렌 단독중합체에 포함되는 올레핀 중합 촉매에서 유래하는 성분이다. 염소 함유량이 적은 프로필렌 단독중합체는 고효성의 촉매를 이용하거나, 적합한 용매로 세정하는 것에 의해, 중합한 프로필렌 단독중합체 중의 염소를 제거하는 것에 의해 얻을 수 있다.
- [0025] <요건(5)>
- [0026] 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정한 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)가 4.5~12.0, 바람직하게는 4.5~11.0, 보다 바람직하게는 4.5~10.5의 범위에 있다.
- [0027] Mw/Mn이 4.5 이상이면, 연신 필름을 성형할 때의 연신성이 우수하고, 균일한 필름이 얻어지기 쉽다. 또한, Mw/Mn이 12.0 이하이면 프로필렌 단독중합체에 포함되는 저분자량 성분이 적고, 필름 성형 시에 끈적임 등이 억제되어, 성형성에 있어서 바람직하다. 즉, Mw/Mn이 상기 범위 내이면, 프로필렌 단독중합체의 성형성 및 연신성 및 얻어지는 콘텐츠 필름의 두께의 균일성의 관점에서 바람직하다. Mw/Mn은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 구할 수 있다.

- [0028] 전술한 요건(1)~(5)를 만족시키는 프로필렌 단독중합체(X)는, 예를 들면, 후술하는 올레핀 중합용 촉매의 존재 하에서 프로필렌을 중합시키는 것에 의해 얻을 수 있다.
- [0029] 한편, 후술하는 바와 같이 본 발명에 따른 프로필렌 단독중합체(X)는 프로필렌 단독중합체(X1) 및 프로필렌 단독중합체(X2)를 포함한다.
- [0030] <올레핀 중합용 촉매>
- [0031] 본 발명에 따른 프로필렌 단독중합체(X)를 제조하기 위해서 이용하는 올레핀 중합용 촉매는, 상기 프로필렌 단독중합체를 얻을 수 있으면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, (i) 마그네슘, 타이타늄, 할로젠 및 전자 공여체를 포함하고, 또한 하기 요건(k1)~(k4)를 만족시키는 고체상 타이타늄 촉매 성분과,
- [0032] (ii) 하기 식(II)로 표시되는 유기 규소 화합물 성분과,
- [0033] (iii) 주기율표의 1족, 2족 또는 13족에 속하는 원소를 포함하는 유기 금속 화합물 성분을 포함하는 촉매 [A], 또는
- [0034] 상기 촉매 [A] 에 프로필렌이 예비중합된 예비중합 촉매(p)와, 상기 유기 규소 화합물 성분(ii)와, 상기 유기 금속 화합물 성분(iii)을 포함하는 촉매 [B] 를 들 수 있다.
- [0035] (k1) 타이타늄 함유량이 2.5질량% 이하이다.
- [0036] (k2) 전자 공여체의 함유량이 8~30질량%이다.
- [0037] (k3) 전자 공여체/타이타늄(질량비)이 7 이상이다.
- [0038] (k4) 실온에서의 핵세인 세정에 의해 타이타늄이 실질적으로 탈리되는 경우가 없다.
- [0039]  $R^1Si(OR^2)_2(NR^3R^4) \cdot \cdot \cdot$  (II)
- [0040] 식(II) 중,  $R^1$ 은 2급 또는 3급의 탄소수 1~20의 탄화수소기를 나타내고,  $R^2$ 는 탄소수 1~4의 탄화수소기를 나타내고,  $R^3$ 은 탄소수 1~12의 탄화수소기 또는 수소 원자를 나타내고,
- [0041]  $R^4$ 는 탄소수 1~12의 탄화수소기를 나타낸다.
- [0042] 이하, 상기 올레핀 중합용 촉매를 구성하는 각 성분에 대하여 설명한다.
- [0043] 《고체상 타이타늄 촉매 성분(i)》
- [0044] 상기 고체상 타이타늄 촉매 성분(i)은,
- [0045] (a) 마그네슘, 타이타늄, 할로젠 및 전자 공여체를 포함하고, 또한 실온에서의 핵세인 세정에 의해 타이타늄이 탈리하는 경우가 없는 고체상 타이타늄,
- [0046] (b) 방향족 탄화수소,
- [0047] (c) 액상 타이타늄, 및
- [0048] (d) 전자 공여체
- [0049] 를 접촉시키는 공정을 포함하는 방법에 의해 조제할 수 있다.
- [0050] (a) 고체상 타이타늄
- [0051] 상기 고체상 타이타늄(a)는, 마그네슘 화합물, 타이타늄 화합물 및 전자 공여체(내부 도너) 등을 여러 가지 방법에 의해 접촉시키는 것에 의해, 공지된 고체상 타이타늄 촉매 성분의 조제법(예를 들면 일본 특허공개 평4-096911호 공보, 일본 특허공개 소58-83006호 공보, 일본 특허공개 평8-143580호 공보 등 참조)에 의해 제조할 수 있다.
- [0052] 상기 마그네슘 화합물은 고체 상태로 이용되는 것이 바람직하다. 이 고체 상태의 마그네슘 화합물은, 마그네슘 화합물 자체가 고체 상태인 것이어도 되고, 또는 전자 공여체와의 부가물이어도 된다. 상기 마그네슘 화합물로서는, 일본 특허공개 2004-2742호 공보에 기재된 마그네슘 화합물, 구체적으로는, 염화 마그네슘, 에톡시 염화 마그네슘, 뷰톡시 마그네슘 등을 들 수 있다. 또한, 상기 전자 공여체로서는, 일본 특허공개 2004-2742호 공보

에 기재된 마그네슘 화합물 가용화능을 갖는 화합물, 구체적으로는, 알코올, 알데하이드, 아민, 카복실산 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 마그네슘 화합물 및 전자 공여체의 사용량은, 그 종류, 그 접촉 조건 등에 따라 서로 상이하지만, 마그네슘 화합물을 해당 액상의 전자 공여체에 대해서 0.1~20몰/리터, 바람직하게는 0.5~5 몰/리터가 되는 양으로 이용할 수 있다.

[0053] 상기 타이타늄 화합물은 액상 상태로 이용되는 것이 바람직하다. 이와 같은 타이타늄 화합물로서는, 예를 들면, 하기 식(III)으로 표시되는 4가의 타이타늄 화합물을 들 수 있다.

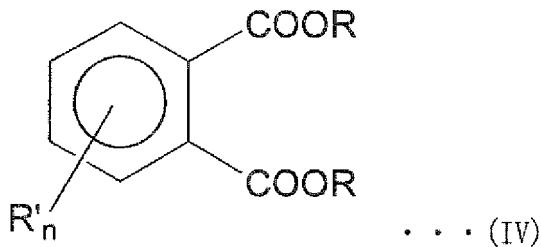


[0055] 식(III) 중,  $R^5$ 는 탄화수소기이고, X는 할로젠 원자이고,  $0 \leq g \leq 4$ 이다.

[0056] 상기 타이타늄 화합물로서는, 특히 사염화 타이타늄이 바람직하다. 또한, 상기 타이타늄 화합물은 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0057] 상기 전자 공여체(내부 도너)로서는, 예를 들면, 하기 식(IV)로 표시되는 화합물(이하 「화합물(IV)」라고도 한다.)을 들 수 있다.

[0058] [화학식 1]



[0059] 식(IV) 중, R은, 탄소 원자수 1~10, 바람직하게는 2~8, 보다 바람직하게는 3~6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기를 나타내고, R'는 탄소수 1~10의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기를 나타내고, n은 0~4의 정수를 나타낸다. 본 발명에서는, n이 0인 화합물이 바람직하다.

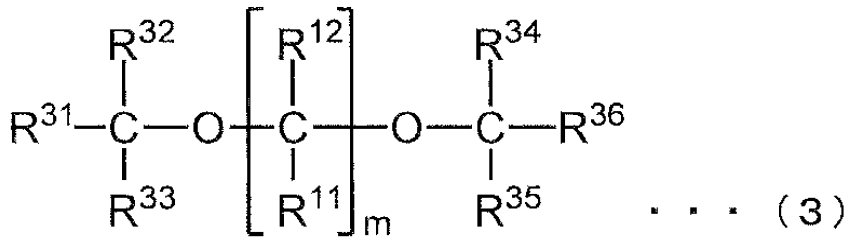
[0061] R 및 R'의 알킬기의 예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등을 들 수 있다.

[0062] 상기 화합물(IV)의 구체예로서는, 프탈산 다이메틸, 프탈산 메틸에틸, 프탈산 다이에틸, 프탈산 n-프로필, 프탈산 다이아이소프로필, 프탈산 다이n-부틸, 프탈산 다이아이소부틸, 프탈산 다이n-펜틸, 프탈산 다이네오펜틸, 프탈산 다이n-헥실, 프탈산 다이n-헵틸, 프탈산 다이(메틸헥실), 프탈산 다이(다이메틸펜틸), 프탈산 다이(에틸펜틸), 프탈산 다이(2,2,3-트라이메틸부틸), 프탈산 다이n-옥틸, 프탈산 다이-2-에틸헥실 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 프탈산 다이아이소부틸이 특히 바람직하다.

[0063] 본 발명에서는, 상기 전자 공여체(내부 도너)로서, 상기 화합물(IV) 이외의 다른 전자 공여체를 이용해도 된다. 다른 전자 공여체로서는, 예를 들면, 복수의 원자를 개재시켜 존재하는 2개 이상의 에터 결합을 갖는 화합물(이하 「폴리에터 화합물」이라고도 한다.)을 들 수 있다.

[0064] 상기 폴리에터 화합물로서는, 에터 결합 사이에 존재하는 원자가, 탄소, 규소, 산소, 질소, 황, 인, 붕소, 또는 이들로부터 선택되는 2종 이상의 원자인 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중 에터 결합 사이의 원자에 비교적 별기한 치환기가 결합하고 있고, 2개 이상의 에터 결합 사이에 존재하는 원자에 복수의 탄소 원자가 포함되는 화합물이 바람직하다. 예를 들면, 하기 식(3)으로 표시되는 폴리에터 화합물이 바람직하다.

[0065] [화학식 2]



[0066]

[0067]

상기 식(3)에 있어서, m은 1~10의 정수, 바람직하게는 3~10의 정수, 보다 바람직하게는 3~5의 정수이다. R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>31</sup>~R<sup>36</sup>은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소, 수소, 산소, 불소, 염소, 브로민, 아이오딘, 질소, 황, 인, 붕소 및 규소로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 갖는 치환기이다. R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>는, 각각 독립적으로, 바람직하게는 탄소 원자수 1~10의 탄화수소기이고, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 2~6의 탄화수소기이다. R<sup>31</sup>~R<sup>36</sup>은, 각각 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~6의 탄화수소기이다.

[0068]

R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, 아이소펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 데실기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기를 들 수 있다. 이들 중에서는, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기가 바람직하다. R<sup>31</sup>~R<sup>36</sup>의 구체예로서는, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기를 들 수 있다. 이들 중에서는, 수소 원자, 메틸기가 바람직하다. 임의의 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>31</sup>~R<sup>36</sup>(바람직하게는 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>)은, 공동해서 벤젠환 이외의 환을 형성하고 있어도 되고, 주쇄 중에 탄소 이외의 원자가 포함되어 있어도 된다.

[0069]

상기 폴리에터 화합물의 구체예로서는, 2,2-다이사이클로헥실-1,3-다이메톡시프로페인, 2,2-다이에틸-1,3-다이메톡시프로페인, 2,2-다이프로필-1,3-다이메톡시프로페인, 2,2-다이뷰틸-1,3-다이메톡시프로페인, 2-메틸-2-프로필-1,3-다이메톡시프로페인, 2-메틸-2-에틸-1,3-다이메톡시프로페인, 2-메틸-2-아이소프로필-1,3-다이메톡시프로페인, 2-메틸-2-사이클로헥실-1,3-다이메톡시프로페인, 2,2-비스(2-사이클로헥실에틸)-1,3-다이메톡시프로페인, 2-메틸-2-아이소뷰틸-1,3-다이메톡시프로페인, 2-메틸-2-(2-에틸헥실)-1,3-다이메톡시프로페인, 2,2-다이아이소뷰틸-1,3-다이메톡시프로페인, 2,2-비스(사이클로헥실메틸)-1,3-다이메톡시프로페인, 2,2-다이아이소뷰틸-1,3-다이메톡시프로페인, 2-아이소뷰틸-2-아이소프로필-1,3-다이메톡시프로페인, 2,2-다이-s-뷰틸-1,3-다이메톡시프로페인, 2,2-다이-t-뷰틸-1,3-다이메톡시프로페인, 2,2-다이네오펜틸-1,3-다이메톡시프로페인, 2-아이소프로필-2-아이소펜틸-1,3-다이메톡시프로페인, 2-사이클로헥실-2-사이클로헥실메틸-1,3-다이메톡시프로페인, 2,3-다이사이클로헥실-1,4-다이에톡시뷰테인, 2,3-다이아이소프로필-1,4-다이에톡시뷰테인, 2,4-다이아이소프로필-1,5-다이메톡시펜테인, 2,4-다이아이소아밀-1,5-다이메톡시펜테인, 3-메톡시메틸테트라하이드로퓨란, 3-메톡시메틸다이옥세인, 1,2-다이아이소뷰톡시프로페인, 1,2-다이아이소뷰톡시에테인, 1,3-다이아이소아밀옥시에테인, 1,3-다이아이소아밀옥시프로페인, 1,3-다이아이소네오펜틸옥시에테인, 1,3-다이네오펜틸옥시프로페인, 2,2-테트라메틸렌-1,3-다이메톡시프로페인, 2,2-펜타메틸렌-1,3-다이메톡시프로페인, 2,2-헥사메틸렌-1,3-다이메톡시프로페인, 1,2-비스(메톡시메틸)사이클로헥세인, 2-사이클로헥실-2-에톡시메틸-1,3-다이에톡시프로페인, 2-사이클로헥실-2-메톡시메틸-1,3-다이메톡시프로페인, 2,2-다이아이소뷰틸-1,3-다이메톡시사이클로헥세인, 2-아이소프로필-2-아이소아밀-1,3-다이메톡시사이클로헥세인, 2-사이클로헥실-2-메톡시메틸-1,3-다이메톡시사이클로헥세인, 2-아이소프로필-2-메톡시메틸-1,3-다이메톡시사이클로헥세인, 2-아이소뷰틸-2-메톡시메틸-1,3-다이메톡시사이클로헥세인, 2-사이클로헥실-2-에톡시메틸-1,3-다이에톡시사이클로헥세인, 2-사이클로헥실-2-에톡시메틸-1,3-다이메톡시사이클로헥세인, 2-아이소프로필-2-에톡시메틸-1,3-다이에톡시사이클로헥세인, 2-아이소프로필-2-에톡시메틸-1,3-다이메톡시사이클로헥세인, 2-아이소뷰틸-2-에톡시메틸-1,3-다이에톡시사이클로헥세인 등을 예시할 수 있다.

[0070]

이들 중에서는, 1,3-다이에터류가 바람직하고, 2-아이소프로필-2-아이소뷰틸-1,3-다이메톡시프로페인, 2,2-다이아이소뷰틸-1,3-다이메톡시프로페인, 2-아이소프로필-2-아이소펜틸-1,3-다이메톡시프로페인, 2,2-다이사이클로헥실-1,3-다이메톡시프로페인, 2,2-비스(사이클로헥실메틸)1,3-다이메톡시프로페인이 보다 바람직하다. 이들

화합물은 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

- [0071] 《고체상 타이타늄(a)의 조제》
- [0072] 상기 고체상 타이타늄(a)는, 상기 마그네슘 화합물과, 상기 타이타늄 화합물과, 상기 전자 공여체의 접촉에 의해 조제할 수 있다. 이때, 고체 상태의 마그네슘 화합물을 탄화수소 용매에 현탁해서 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 이들 각 성분을 접촉시킬 때에, 액상 형태의 타이타늄 화합물을 1회 이용하여 고형물(1)을 생성시켜도 되고, 얻어진 고형물(1)에 추가로 액상 형태의 타이타늄 화합물을 접촉시켜 고형물(2)를 생성시켜도 된다. 또, 이 고형물(1) 또는 (2)를 필요에 따라서 탄화수소 용매로 세정하고 나서 고체상 타이타늄(a)를 조제하는 것이 바람직하다.
- [0073] 상기와 같은 각 성분의 접촉은, 통상  $-70^{\circ}\text{C} \sim +200^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는  $-50^{\circ}\text{C} \sim +150^{\circ}\text{C}$ , 보다 바람직하게는  $-30^{\circ}\text{C} \sim +130^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 행해진다. 고체상 타이타늄(a)를 조제할 때에 이용되는 각 성분의 양은, 조제 방법에 따라 상이하여 일률적으로 규정할 수 없지만, 예를 들면 마그네슘 화합물 1몰당, 전자 공여체는 0.01~10몰, 바람직하게는 0.1~5몰의 양으로, 타이타늄 화합물은 0.01~1000몰, 바람직하게는 0.1~200몰의 양으로 이용할 수 있다.
- [0074] 본 발명에서는, 이와 같이 해서 얻어진 고형물(1) 또는 (2)를 그대로 고체상 타이타늄(i)로서 이용할 수 있지만, 이 고형물을  $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 의 탄화수소 용매로 세정하는 것이 바람직하다.
- [0075] 이 탄화수소 용매로서는, 예를 들면, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 노네인, 데케인, 세테인 등의 지방족 탄화수소 용매, 톨루엔, 자일렌, 벤젠 등의 비할로젠계 방향족 탄화수소 용매, 또는 할로젠 함유 방향족 탄화수소 용매 등이 이용된다. 이들 중, 지방족 탄화수소 용매 또는 할로젠을 포함하지 않는 방향족 탄화수소 용매가 바람직하게 이용된다.
- [0076] 고형물의 세정에 있어서는, 탄화수소 용매는, 고형물 1g에 대해서 통상 10~500ml, 바람직하게는 20~100ml의 양으로 이용된다. 이와 같이 해서 얻어지는 고체상 타이타늄(a)는, 마그네슘, 타이타늄, 할로젠 및 전자 공여체를 함유하고 있다. 이 고체상 타이타늄(a)에서는, 전자 공여체/타이타늄(질량비)이 6 이하인 것이 바람직하다.
- [0077] 이와 같이 해서 얻어진 고체상 타이타늄(a)는, 실온에서의 헥세인 세정에 의해 타이타늄이 탈리되는 경우가 없다.
- [0078] (b) 방향족 탄화수소
- [0079] 상기 고체상 타이타늄(a)와의 접촉에 이용되는 방향족 탄화수소(b)로서는, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 이들의 할로젠 함유 탄화수소 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 자일렌(특히 파라자일렌)이 바람직하다. 상기 고체상 타이타늄(a)를, 이와 같은 방향족 탄화수소(b)와 접촉시키는 것에 의해, 저입체규칙성 성분을 부생하는, 이른바 「잉여 타이타늄 화합물」을 저감할 수 있다.
- [0080] (c) 액상 타이타늄
- [0081] 상기 고체상 타이타늄(a)와의 접촉에 이용되는 액상 타이타늄(c)로서는, 해당 고체상 타이타늄(a)를 조제할 때에 이용한 타이타늄 화합물과 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 그들 중에서도, 테트라할로젠화 타이타늄이 바람직하고, 특히 사염화 타이타늄이 바람직하다.
- [0082] (d) 전자 공여체
- [0083] 상기 고체상 타이타늄(a)와의 접촉에 이용되는 전자 공여체(d)의 예로서는, 전술한 전자 공여체(내부 도너)에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 그들 중에서도, 상기 고체상 타이타늄(a)의 조제에 사용한 전자 공여체와 동일한 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0084] 《고체상 타이타늄 촉매 성분(i)의 조제 방법》
- [0085] 고체상 타이타늄(a), 방향족 탄화수소(b), 액상 타이타늄(c) 및 전자 공여체(d)의 접촉은, 통상  $110 \sim 160^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는  $115^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서, 1분간~10시간, 바람직하게는 10분간~5시간 행해진다.
- [0086] 이 접촉에서는, 방향족 탄화수소(b)는, 고체상 타이타늄(a) 1g에 대해서 통상 1~10000ml, 바람직하게는 5~5000ml, 보다 바람직하게는 10~1000ml의 양으로 이용된다. 액상 타이타늄(c)는, 방향족 탄화수소(b) 100ml에 대해서 통상 0.1~50ml, 바람직하게는 0.2~20ml, 특히 바람직하게는 0.3~10ml의 범위로 이용된다. 전자 공여

체(d)는, 방향족 탄화수소(b) 100ml에 대해서 통상 0.01~10ml, 바람직하게는 0.02~5ml, 특히 바람직하게는 0.03~3ml의 양으로 이용된다.

- [0087] 고체상 타이타늄(a), 방향족 탄화수소(b), 액상 타이타늄(c) 및 전자 공여체(d)의 접촉 순서는, 특별히 한정되지 않고, 동시 또는 축차적으로 접촉시킬 수 있다.
- [0088] 고체상 타이타늄(a), 방향족 탄화수소(b), 액상 타이타늄(c) 및 전자 공여체(d)는, 불활성 가스 분위기하, 교반하에 접촉시키는 것이 바람직하다. 예를 들면, 충분히 질소 치환된 교반기 부착 유리제 플라스크 중에서, 고체상 타이타늄(a), 방향족 탄화수소(b), 액상 타이타늄(c) 및 전자 공여체(d)의 슬러리를, 상기 온도에서, 교반기를 100~1000rpm, 바람직하게는 200~800rpm의 회전수로, 상기의 시간, 교반하여, 고체상 타이타늄(a), 방향족 탄화수소(b), 액상 타이타늄(c) 및 전자 공여체(d)를 접촉시키는 것이 바람직하다.
- [0089] 접촉 후의 고체상 타이타늄(a)와 방향족 탄화수소(b)는, 여과에 의해 분리할 수 있다.
- [0090] 이와 같은 고체상 타이타늄(a)와 방향족 탄화수소(b)의 접촉에 의해, 고체상 타이타늄(a)보다도 타이타늄 함유량이 감소된 고체상 타이타늄 촉매 성분(i)이 얻어진다. 구체적으로는, 타이타늄 함유량이 고체상 타이타늄(a)보다도 25질량% 이상, 바람직하게는 30~95질량%, 보다 바람직하게는 40~90질량% 적은 고체상 타이타늄 촉매 성분(i)이 얻어진다.
- [0091] 상기와 같이 해서 얻어지는 고체상 타이타늄 촉매 성분(i)은, 마그네슘, 타이타늄, 할로젠 및 전자 공여체를 포함하고, 또한 하기 요건(k1)~(k4)를 만족시키고, 바람직하게는 하기 요건(k5)를 추가로 만족시키고 있다.
- [0092] (k1) 고체상 타이타늄 촉매 성분(i)의 타이타늄 함유량은 2.5질량% 이하, 바람직하게는 2.2~0.1질량%, 보다 바람직하게는 2.0~0.2질량%, 특히 바람직하게는 1.8~0.3질량%, 가장 바람직하게는 1.5~0.4질량%이다.
- [0093] (k2) 전자 공여체의 함유량은 8~30질량%, 바람직하게는 9~25질량%, 보다 바람직하게는 10~20질량%이다.
- [0094] (k3) 전자 공여체/타이타늄(질량비)은 7 이상, 바람직하게는 7.5~35, 보다 바람직하게는 8~30, 특히 바람직하게는 8.5~25이다.
- [0095] (k4) 고체상 타이타늄 촉매 성분(i)은, 실온에서의 핵세인 세정에 의해 타이타늄이 실질적으로 탈리되는 경우가 없다. 한편, 고체상 타이타늄 촉매 성분(i)의 핵세인 세정이란, 고체상 타이타늄 촉매 성분(i) 1g에 대해서, 통상 10~500ml, 바람직하게는 20~100ml의 양의 핵세인으로 5분간 세정하는 것을 말한다. 실온이란 15~25℃이다. 또한, 타이타늄이 실질적으로 탈리되는 경우가 없다면, 핵세인 세정액 중의 타이타늄 농도가 0.1g/리터 이하인 것을 의미한다.
- [0096] (k5) 고체상 타이타늄 촉매 성분(i)은, 평균 입경이 5~70 μm이고, 바람직하게는 7~65 μm이고, 보다 바람직하게는 8~60 μm이며, 특히 바람직하게는 10~55 μm이다.
- [0097] 여기에서, 마그네슘, 할로젠, 타이타늄 및 전자 공여체의 양은, 각각 고체상 타이타늄 촉매 성분(i)의 단위 질량당의 질량%이고, 마그네슘, 할로젠 및 타이타늄은 플라즈마 발광 분광 분석(ICP법)에 의해, 전자 공여체는 가스 크로마토그래피에 의해 정량된다. 또한, 촉매의 평균 입경은, 데칼린 용매를 이용한 원심 침강법에 의해 측정된다.
- [0098] 상기와 같은 고체상 타이타늄 촉매 성분(i)은, 올레핀 중합용 촉매 성분으로서 이용하면, 프로필렌을 고회성으로 중합시킬 수 있음과 함께, 입체규칙성이 낮은 프로필렌 단독중합체의 생성량이 적어, 고입체규칙성의 프로필렌 단독중합체를 안정적으로 제조할 수 있다.
- [0099] 《유기 규소 화합물 성분(ii)》
- [0100] 본 발명의 올레핀 중합용 촉매를 구성하는 유기 규소 화합물 성분(ii)는, 하기 식(II)로 표시된다.
- [0101]  $R^1Si(OR^2)_2(NR^3R^4) \cdots (II)$
- [0102] 식(II) 중, R<sup>1</sup>은 2급 또는 3급의 탄소수 1~20의 탄화수소기를 나타내고, R<sup>2</sup>는 탄소수 1~4의 탄화수소기를 나타내고, R<sup>3</sup>은 탄소수 1~12의 탄화수소기 또는 수소 원자를 나타내고, R<sup>4</sup>는 탄소수 1~12의 탄화수소기를 나타낸다.
- [0103] R<sup>1</sup>로서는, 지환식 탄화수소기, 예를 들면, 사이클로부틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥센틸기, 사이클로헥텐타

이엔일기, 사이클로헥실기, 사이클로헥센일기, 치환기를 갖는 이들 기 등을 들 수 있다.

- [0104] 또한, R<sup>1</sup>로서, Si에 인접하는 탄소가 2급 탄소인 탄화수소기로서는, i-프로필기, s-뷰틸기, s-아밀기, a-메틸벤질기 등을 들 수 있고, Si에 인접하는 탄소가 3급 탄소인 탄화수소기로서는, tert-뷰틸기, tert-아밀기, a, a'-다이메틸벤질기, 아다만틸기 등을 들 수 있다.
- [0105] 이들 중에서는, 사이클로펜틸기 및 사이클로뷰틸기가 바람직하고, 특히 사이클로펜틸기가 바람직하다.
- [0106] R<sup>2</sup>로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-뷰틸기, iso-뷰틸기, tert-뷰틸기, sec-뷰틸기, n-펜틸기, iso-펜틸기, 사이클로펜틸기, n-헥실기, 사이클로헥실기 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 메틸기 및 에틸기가 특히 바람직하다.
- [0107] R<sup>3</sup>로서는, 예를 들면, 수소, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-뷰틸기, iso-뷰틸기, tert-뷰틸기, sec-뷰틸기, n-펜틸기, iso-펜틸기, 사이클로펜틸기, n-헥실기, 사이클로헥실기, 옥틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 에틸기가 특히 바람직하다.
- [0108] R<sup>4</sup>로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-뷰틸기, iso-뷰틸기, tert-뷰틸기, sec-뷰틸기, n-펜틸기, iso-펜틸기, 사이클로펜틸기, n-헥실기, 사이클로헥실기, 옥틸기 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 에틸기가 특히 바람직하다.
- [0109] 상기 식(II)로 표시되는 유기 규소 화합물의 구체예로서는, 사이클로펜타다이에틸아미노다이메톡시실레인, 사이클로펜타다이에틸아미노다이메톡시실레인, 사이클로펜타다이엔일다이에틸아미노다이메톡시실레인, 사이클로헥실다이에틸아미노다이메톡시실레인, 아이소프로필다이에틸아미노다이메톡시실레인, tert-뷰틸다이에틸아미노다이메톡시실레인 등을 들 수 있다.
- [0110] 상기 식(II)로 표시되는 유기 규소 화합물 중에서는, 고입체규칙성, 특히, 긴 메소 연쇄 길이 및 크로스 분별 크로마토그래프 분석(CFC)에서의 고온 용출량 비율을 높이는 관점에서, 사이클로펜타다이에틸아미노다이메톡시실레인이 바람직하다.
- [0111] 전술한 유기 규소 화합물 성분(ii)는, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0112] 상기 고체상 타이타늄 촉매 성분(i)과 상기 유기 규소 화합물 성분(ii)를 조합해서 이용하는 것에 의해, 지금까지 없는 레벨의 고입체규칙성을 갖는 프로필렌계 중합체를 얻을 수 있다.
- [0113] 《유기 금속 화합물 성분(iii)》
- [0114] 본 발명의 올레핀 중합용 촉매를 구성하는 유기 금속 화합물 성분(iii)은, 주기율표의 1족, 2족 또는 13족에 속하는 금속을 포함하는 유기 금속 화합물이고, 예를 들면, 유기 알루미늄 화합물, 제1족 금속과 알루미늄의 착알킬 화합물, 제2족 금속의 유기 금속 화합물 등을 들 수 있다. 한편, 유기 금속 화합물 성분(iii)은, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0115] <유기 알루미늄 화합물>
- [0116] 상기 유기 알루미늄 화합물은, 예를 들면 하기 식으로 표시된다.
- [0117] R<sup>a</sup><sub>n</sub>AlX<sub>3-n</sub>
- [0118] 식 중, R<sup>a</sup>는 탄소 원자수 1~12의 탄화수소기이고, X는 할로젠 또는 수소이며, n은 1~3이다.
- [0119] R<sup>a</sup>는, 탄소 원자수 1~12의 탄화수소기, 예를 들면 알킬기, 사이클로알킬기 또는 아릴기이지만, 구체적으로는, 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, 아이소뷰틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실, 페닐, 톨릴 등이다.
- [0120] 또한, 상기 유기 알루미늄 화합물로서, 하기 식으로 표시되는 화합물을 들 수도 있다.
- [0121] R<sup>a</sup><sub>n</sub>AlY<sub>3-n</sub>
- [0122] 식 중, R<sup>a</sup>는 상기와 마찬가지로, Y는 -OR<sup>b</sup>기, -OSiR<sup>c</sup><sub>3</sub>기, -OAlR<sup>d</sup><sub>2</sub>기, -NR<sup>e</sup><sub>2</sub>기, -SiR<sup>f</sup><sub>3</sub>기 또는 -N(R<sup>g</sup>)AlR<sup>h</sup><sub>2</sub>기이고,

n은 1~2이고, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> 및 R<sup>h</sup>는 메틸기, 에틸기, 아이소프로필기, 아이소부틸기, 사이클로헥실기, 페닐기 등 이고, R<sup>e</sup>는 수소, 메틸기, 에틸기, 아이소프로필기, 페닐기, 트라이메틸실릴기 등이며, R<sup>f</sup> 및 R<sup>g</sup>는 메틸기, 에틸기 등이다.

- [0123] 이와 같은 유기 알루미늄 화합물로서는, 구체적으로는, 이하와 같은 화합물을 들 수 있다.
- [0124] (1) R<sup>a</sup><sub>n</sub>Al(OR<sup>b</sup>)<sub>3-n</sub>으로 표시되는 화합물, 예를 들면 다이메틸알루미늄 메톡사이드, 다이에틸알루미늄 에톡사이드, 다이아이소부틸알루미늄 메톡사이드 등.
- [0125] (2) R<sup>a</sup><sub>n</sub>Al(OSiR<sup>c</sup>)<sub>3-n</sub>으로 표시되는 화합물, 예를 들면 Et<sub>2</sub>Al(OSiMe<sub>3</sub>), (iso-Bu)<sub>2</sub>Al(OSiMe<sub>3</sub>), (iso-Bu)<sub>2</sub>Al(OSiEt<sub>3</sub>) 등.
- [0126] (3) R<sup>a</sup><sub>n</sub>Al(OAIR<sup>d</sup>)<sub>3-n</sub>으로 표시되는 화합물, 예를 들면 Et<sub>2</sub>AlOAlEt<sub>2</sub>, (iso-Bu)<sub>2</sub>AlOAl(iso-Bu)<sub>2</sub> 등.
- [0127] 상기와 같은 유기 알루미늄 화합물 중에서도, R<sup>a</sup><sub>3</sub>Al로 표시되는 유기 알루미늄 화합물이 바람직하게 이용된다.
- [0128] 《올레핀 중합용 촉매의 제조 방법》
- [0129] 상기 올레핀 중합용 촉매는, 상기 고체상 타이타늄 촉매 성분(i)과, 상기 유기 규소 화합물 성분(ii)와, 상기 유기 금속 화합물 성분(iii)을 접촉시키는 공정을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0130] 본 발명에서는, 이들 각 성분(i), (ii), (iii)으로부터 올레핀 중합용 촉매를 형성할 때에, 필요에 따라서 다른 성분을 이용할 수도 있다.
- [0131] 본 발명에서는, 상기와 같은 각 성분으로부터 예비중합 촉매(p)가 형성되고 있어도 된다. 예비중합 촉매(p)는, 진술한 각 성분(i), (ii), (iii) 및 필요에 따라서 이용되는 다른 성분의 존재하에, 프로필렌 등의 올레핀을 예비중합시키는 것에 의해 형성된다. 이와 같은 예비중합 촉매(p)는, 통상, 유기 규소 화합물(ii) 및 유기 금속 화합물(iii)과 함께 올레핀 중합용 촉매를 형성하지만, 예비중합 촉매(p)만을 올레핀 중합용 촉매로서 이용할 수 있는 경우도 있다.
- [0132] <프로필렌 단독중합체(X)의 제조 방법>
- [0133] 상기 프로필렌 단독중합체(X)의 제조 방법에서는, 진술한 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서 프로필렌을 중합시킨다.
- [0134] 본 발명에서는, 중합은 용액 중합, 현탁 중합 등의 액상 중합법 또는 기상 중합법 어느 것에 있어서도 실시할 수 있다. 중합이 슬러리 중합의 반응 형태를 채택하는 경우, 반응 용매로서, 불활성 유기 용매를 이용할 수도 있고, 반응 온도에 있어서 액상인 프로필렌을 이용할 수도 있다.
- [0135] 불활성 유기 용매로서는, 구체적으로는, 프로페인, 뷰테인, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인, 도데케인, 등유 등의 지방족 탄화수소; 지환족 탄화수소; 방향족 탄화수소; 할로젠화 탄화수소, 혹은 이들의 접 촉물 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 특히 지방족 탄화수소를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0136] 중합에 있어서는, 고체상 타이타늄 촉매 성분(i) 또는 예비중합 촉매(p)는, 중합 용적 1리터당 타이타늄 원자로 환산하여, 통상은 약 1×10<sup>-5</sup>~1밀리몰, 바람직하게는 약 1×10<sup>-4</sup>~0.1밀리몰의 양으로 이용된다.
- [0137] 유기 규소 화합물(ii)는, 유기 금속 화합물(iii)의 금속 원자 1몰에 대해, 통상 약 0.001몰~10몰, 바람직하게는 0.01몰~5몰의 양으로 이용된다.
- [0138] 유기 금속 화합물(iii)은, 해당 화합물(iii) 중의 금속 원자가 중합계 중의 타이타늄 원자 1몰에 대해, 통상 약 1~2000몰, 바람직하게는 약 2~500몰이 되는 양으로 이용된다.
- [0139] 한편, 이 중합 시에 예비중합 촉매(p)를 이용하면, 유기 규소 화합물(ii) 및/또는 유기 금속 화합물(iii)을 첨가하지 않아도 되는 경우가 있다. 예비중합 촉매(p), 성분(ii) 및 성분(iii)으로부터 올레핀 중합용 촉매가 형성될 때에는, 이들 각 성분(ii) 및 (iii)은 상기와 같은 양으로 이용할 수 있다.
- [0140] 중합 시에 수소를 이용하면, 얻어지는 프로필렌 단독중합체의 분자량을 조절할 수 있어, MFR이 큰 중합체가 얻

어진다.

[0141] 본 발명에서는, 중합은, 통상, 약 20~150℃, 바람직하게는 약 50~100℃의 온도에서, 또한 상압~100kg/cm<sup>2</sup>, 바람직하게는 약 2~50kg/cm<sup>2</sup>의 압력하에서 행해진다.

[0142] 본 발명에서는, 중합을, 배치식, 반연속식, 연속식의 어느 방법에 있어서도 행할 수 있다. 더욱이 중합을, 반응 조건을 바꾸어 2단 이상으로 나누어 행할 수도 있다.

[0143] <폴리머계 α 결정 조핵제(C)>

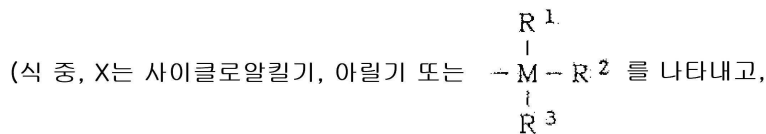
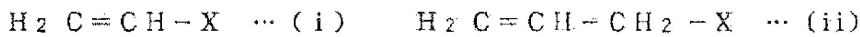
[0144] 본 발명에 따른 콘텐서용 다층 폴리프로필렌 필름의 기층을 형성하는 프로필렌 중합체 조성물에 포함되는 폴리머계 α 결정 조핵제(C)는, 폴리머(중합체)로 이루어지는 조핵제이고, 바람직하게는 프로필렌 단독중합체를 얻을 때에 이용하는 촉매의 예비중합에 의해 제조되는 중합체이며, 보다 바람직하게는 유리 전이 온도 및/또는 용점(Tm)이 200℃ 이상이고, 더 바람직하게는 280℃ 이상인 중합체로 이루어진다.

[0145] 본 발명에 따른 폴리머계 α 결정 조핵제(C)는, 예비중합에 의해 제조되는 것에 의해, 서브 나노 오더로 미분산되어 있으므로, 극소량으로 핵제 효과를 발휘한다. 유리 전이 온도 및/또는 용점(Tm)이 200℃ 이상인 경우는 프로필렌 단독중합체의 구경 사이즈가 작아져, 결정화도가 높아지므로, 핵제 효과가 우수하다. 또한 280℃ 이상인 경우는 그들 효과는 더 현저하게 얻어진다.

[0146] <예비중합에 의해 제조되는 중합체>

[0147] 본 발명에 따른 예비중합에 의해 제조되는 중합체는, 프로필렌을 중합하는 촉매의 예비중합에 의해 형성되는 올레핀의 중합체이다. 예비중합 촉매 성분의 조제에 이용되는 올레핀으로는, 하기 식(i) 또는 (ii)로 표시되는 화합물이 이용되고, 구체적으로는 3-메틸-1-뷰텐, 3-메틸-1-펜텐, 3-에틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 4,4-다이메틸-1-헥센, 4,4-다이메틸-1-펜텐, 4-에틸-1-헥센, 3-에틸-1-헥센, 알릴나프탈렌, 알릴노보네인, 바이닐나프탈렌류, 알릴톨루엔류, 알릴벤젠, 바이닐사이클로헥세인, 바이닐사이클로펜테인, 바이닐사이클로헥테인, 알릴트라이알킬실레인류 등의 분기 구조를 갖는 올레핀이고, 얻어지는 올레핀 중합체의 유리 전이 온도 및/또는 결정 용점이 200℃ 이상이다.

[0148] [화학식 3]



M은 탄소 또는 규소를 나타내고, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 탄화수소기를 나타내고, R<sup>3</sup>은 수소 또는 탄화수소기를 나타낸다.)

[0149]

[0150] <프로필렌 중합체 조성물>

[0151] 본 발명의 콘텐서용 다층 폴리프로필렌 필름의 기층을 구성하는 프로필렌 중합체 조성물은, 상기 프로필렌 단독 중합체(X) 및 상기 폴리머계 α 결정 조핵제(C)를 0.0001~0.05질량%, 바람직하게는 0.0001~0.03질량%, 보다 바람직하게는 0.0001~0.01질량%를 포함하는 조성물(단, 프로필렌 단독중합체(X)와 폴리머계 α 결정 조핵제(C)의 합계량을 100질량%로 한다.)이다.

[0152] 본 발명에 따른 프로필렌 중합체 조성물은, 상기 프로필렌 단독중합체(X)와 상기 폴리머계 α 결정 조핵제(C)를 상기 범위에서 혼합하는 것에 의해 얻어지지만, 바람직하게는 상기 프로필렌 단독중합체(X)를 제조할 때의 올레핀 중합용 촉매의 제조 방법에 있어서, 예비중합 촉매로서, 상기 식(i) 또는 (ii)로 표시되는 올레핀을 예비중합시키는 것에 의해 제조되는 올레핀 중합체(폴리머계 α 결정 조핵제)가 프로필렌 단독중합체(X1) 중에 미분산되므로 특히 바람직하다.

[0153] 본 발명에 따른 프로필렌 중합체 조성물은, 상기 기재한 바와 같이, 예비중합 촉매로서, 상기 식(i) 또는 (ii)로 표시되는 올레핀을 예비중합시키는 것에 의해 제조되는 올레핀 중합체(폴리머계 α 결정 조핵제)가 프로필렌 단독중합체(X1) 중에 미분산된 프로필렌 중합체 조성물을 단독으로 이용해도 되지만, 상기 프로필렌 단독중합체

(X)의 제조 방법에 있어서, 예비중합 촉매(p)로서, 상기 식(i) 또는 (ii)로 표시되는 화합물 이외의 올레핀, 예를 들면 프로필렌 등의 올레핀을 이용하여 얻어지는, 프로필렌 단독중합체(X2)를, 상기 올레핀 중합체(폴리머계  $\alpha$  결정 조핵제)를 포함하는 프로필렌 단독중합체(X1)에 배합하는 것에 의해, 포함되는 폴리머계  $\alpha$  결정 조핵제의 양을 적절히 조정해서 이용할 수 있다.

[0154] 본 발명에 따른 프로필렌 중합체 조성물은, 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서, 내후성 안정제, 내열 안정제, 대전 방지제, 슬립 방지제, 안티블로킹제, 방담제, 활제, 안료, 염료, 가소제, 노화 방지제, 염산 흡수제, 산화 방지제 등의 첨가제를 첨가해도 된다. 바람직하게는, 각종 산화 방지제(일가녹스 1010, BHT(다이부틸하이드록시톨루엔), 일가포스 168 등), 스테아르산 칼슘 등의 각종 첨가제를 첨가하면서, 180~280℃의 범위에서 용융 압출로 배합하는 것을 예로서 들 수 있다.

[0155] [프로필렌계 중합체(Y)]

[0156] 본 발명에 따른 콘텐서용 다층 폴리프로필렌 필름의 표층을 형성하는 프로필렌계 중합체는, 상기 기층을 형성하는 프로필렌 단독중합체(X)여도 되고, 에틸렌, 탄소수 4 이상의  $\alpha$ -올레핀, 예를 들면, 1-뷰텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 3-메틸-1-뷰텐 등의 탄소수 2~8의 올레핀을 통상 8몰% 이하, 바람직하게는 6몰% 이하를 포함하는 랜덤 공중합체여도 된다.

[0157] 본 발명에 따른 프로필렌계 중합체(Y)는, 바람직하게는 상기 기층을 형성하는 프로필렌 단독중합체(X)가 만족시키는 상기 요건(1)~(5)를 구비한다.

[0158] 단, 프로필렌 단독중합체(X)를 본 발명의 콘텐서용 다층 폴리프로필렌 필름의 표층 혹은 이층에 이용하는 경우는, 상기 폴리머계  $\alpha$  결정 조핵제(C)를 포함하지 않는 중합체, 예를 들면, 상기 프로필렌 단독중합체(X2)이거나, 상기 폴리머계  $\alpha$  결정 조핵제(C)를 포함하는 경우도 폴리머계  $\alpha$  결정 조핵제(C)의 함유량이 0.0001질량% 미만인 프로필렌 단독중합체를 이용한다.

[0159] 한편, 본 발명에 따른 프로필렌계 중합체(Y)를 콘텐서용 다층 폴리프로필렌 필름의 표층 및 이층에 이용하는 경우는, 표층에 이용하는 프로필렌계 중합체(Y)와 이층에 이용하는 프로필렌계 중합체(Y)는 동일해도 되지만, 상기 특성을 갖는 범위에서 상이한 특성을 갖는 프로필렌계 중합체(Y)여도 된다.

[0160] 본 발명에 따른 프로필렌계 중합체(Y)는, 상기 프로필렌 단독중합체(X)의 제조 방법으로도 제조할 수 있지만, 여러 가지 공지된 제조 방법으로도 제조할 수 있다.

[0161] 본 발명에 따른 콘텐서용 다층 폴리프로필렌 필름의 표층 및 이층을 형성하는 프로필렌계 중합체(Y)는, 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서, 내후성 안정제, 내열 안정제, 대전 방지제, 슬립 방지제, 안티블로킹제, 방담제, 활제, 안료, 염료, 가소제, 노화 방지제, 염산 흡수제, 산화 방지제 등의 첨가제를 첨가해도 된다. 바람직하게는, 각종 산화 방지제(일가녹스 1010, BHT(다이부틸하이드록시톨루엔), 일가포스 168 등), 스테아르산 칼슘 등의 각종 첨가제를 첨가하면서, 180~280℃의 범위에서 용융 압출로 배합하는 것을 예로서 들 수 있다.

[0162] [콘텐서용 다층 폴리프로필렌 필름]

[0163] 본 발명의 콘텐서용 다층 폴리프로필렌 필름은, 상기 프로필렌 단독중합체(X) 및 폴리머계  $\alpha$  결정 조핵제(C)를 0.0001~0.05질량% 포함하는 프로필렌 중합체 조성물로 이루어지는 기층의 적어도 편면에 프로필렌계 중합체(Y)로 이루어지는 표층 또는 이층을 갖고, 또한 기층과, 표층 또는 이층이 모두 연신되어 이루어지는 다층 필름이다.

[0164] 본 발명의 콘텐서용 다층 폴리프로필렌 필름은 바람직하게는 기층의 편면에 표층 및 기층의 다른 편면에 이층을 갖는다.

[0165] 다층 필름의 전체의 두께는, 통상, 1~20  $\mu\text{m}$ 의 범위, 바람직하게는 1.5~10  $\mu\text{m}$ 의 범위, 보다 바람직하게는 2~5  $\mu\text{m}$ 의 범위, 다층 필름의 기층과 표층 또는 이층의 두께 비율은, 통상, 9:1~6:1의 범위, 바람직하게는 9:1~7:3의 범위, 보다 바람직하게는 9:1~8:2의 범위에 있다.

[0166] 본 발명의 콘텐서용 다층 폴리프로필렌 필름은, 바람직하게는, 표층 혹은 이층의 표면 거칠기 Ra가 0.2 이상, 더 바람직하게는 0.3 이상이다. 표면 거칠기 Ra가 0.2 이상이면, 필름끼리의 접촉 면적이 작아지기 때문에, 내블로킹성에 있어서 바람직하다.

[0167] 본 발명의 콘텐서용 다층 폴리프로필렌 필름은, 바람직하게는, 100℃에서의 절연 파괴 전압(V/ $\mu\text{m}$ )이, 540V/ $\mu\text{m}$  이상이다.

- [0168] 본 발명의 콘덴서용 다층 폴리프로필렌 필름은, 표면으로의 조해제의 블리드 아웃이 없다.
- [0169] <콘덴서용 다층 폴리프로필렌 필름의 제조 방법>
- [0170] 본 발명의 콘덴서용 다층 폴리프로필렌 필름은, 여러 가지 공지된 방법, 예를 들면, 기층이 되는 상기 프로필렌 중합체 조성물, 표층 혹은 이층이 되는 상기 프로필렌계 중합체(Y)를 공압출하고 성형해서 얻은 다층 시트를 연신함으로써, 콘덴서용 다층 폴리프로필렌 필름을 제작할 수 있다. 이 다층 시트는, 연신 방법으로서, 1축 연신법, 2축 연신법을 들 수 있지만, 2축 연신법이 바람직하다. 2축 연신법으로서, 필름에 대해서 기계 방향으로 1축 연신을 행하고, 이어서 기계 방향에 대해서 직각 방향으로 연신하는 축차 2축 연신법, 기계 방향과 그에 대해서 직각 방향으로 동시에 연신하는 동시 2축 연신법 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 텐터법, 튜블러 필름법 등의 축차 2축 연신법, 동시 2축 연신법을 이용할 수 있다.
- [0171] 텐터법에서는, 예를 들면 이하의 방법에 의해 행할 수 있다. T 다이로부터 용융 압출된 용융 다층 시트를, 통상, 40~120℃, 바람직하게는 50~100℃, 보다 바람직하게는 60~90℃의 범위에 있는 냉각롤로 고화시키고, 해당 다층 시트를 필요에 따라 예열한 후 연신 존에 도입한다. 이어서, 해당 시트를 기계 방향(세로 방향)으로 120~160℃의 온도에서 3~9배 연신하고, 기계 방향의 직각 방향(가로 방향)으로 150~190℃의 온도에서 5~11배로 연신한다. 합계의 연신면 배율은, 30~80배, 바람직하게는 35~75배, 보다 바람직하게는 35~70배, 더 바람직하게는 35~50배이다. 연신면 배율이 30배 미만인 경우, 원하는 강도나 두께 정밀도를 얻는 것이 곤란해지는 경우가 있다. 또한, 연신면 배율이 80배를 초과하는 경우, 연신 시에 파단이 생기기 쉬워져, 생산성이 뒤떨어지는 경우가 있다.
- [0172] 또한, 필요에 따라서, 2축 연신된 콘덴서용 다층 폴리프로필렌 필름에 대해서 160~190℃에서 열고정할 수도 있다. 이에 의해, 열치수 안정성, 내마모성 등이 보다 향상된 콘덴서용 다층 폴리프로필렌 필름을 얻을 수 있다.
- [0173] **실시예**
- [0174] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 전혀 한정되는 것은 아니다. 한편, 실시예에 기재된 각종 물성의 측정 방법은 이하와 같다.
- [0175] [프로필렌 단독중합체 및 프로필렌계 중합체의 물성]
- [0176] <멜트 플로 레이트(MFR)>
- [0177] ASTM D1238E에 준거해서, 측정 온도는 230℃, 하중은 2.16kg으로 했다.
- [0178] <메소 펜타드 분율(mmmm(노이즈 제거법))>
- [0179] 1. 측정 조건
- [0180] 장치: 브루커·바이오스핀제 AVANCE III cryo-500형 핵자기 공명 장치
- [0181] 측정 핵: <sup>13</sup>C(125MHz)
- [0182] 측정 모드: 싱글펄스 프로톤 브로드밴드 디커플링
- [0183] 펄스 폭: 45° (5.00마이크로초)
- [0184] 반복 시간: 5.5초
- [0185] 적산 횟수: 256회
- [0186] 측정 용매: o-다이클로로벤젠/중벤젠(80/20체적%) 혼합 용매
- [0187] 시료 농도: 50mg/0.6mL
- [0188] 측정 온도: 120℃
- [0189] 케미컬 시프트 기준: 21.59ppm(메소 pentad methyl peak shifts)
- [0190] 2. 산출법
- [0191] 중합체의 입체규칙성의 지표의 하나이고, 그 마이크로택티시티를 조사한 메소 펜타드 분율(mmmm, %)은, 상기 1의 측정 조건에 의해 얻어진 13C-NMR 스펙트럼의 피크 강도비로부터 산출했다.

- [0192] 여기에서, 본 발명에 있어서의 측정 대상과 같은, 지금까지 없는 레벨이 높은 입체규칙성을 갖는 폴리프로필렌의 경우, rmmr, mmmr, mrrr, rrrr 영역을 적분치에 포함시키면, 「노이즈」의 적분치에 대한 영향도가 커져, 일반적인 산출 방법에 있어서의 S2를 과대 평가, 즉 mmmm(%)을 과소 평가해 버린다는 문제가 있다고 생각된다. Prog. Polym. Sci. 26(2001), 443-533에 있어서도, 95% 이상의 입체규칙성을 갖는 폴리프로필렌의 경우, 일정 요건을 만족시키면, rmmr, mmmr, mrrr, rrrr 영역의 적분치는, 이론상, 합계 0.1% 이하가 되는 것이 보고되어 있어, 일반적인 산출 방법에 있어서의 S2의 과대 평가로 이어지는 것을 시사하고 있다.
- [0193] 그래서, 본 발명에서는, 하기 (식 1)에 따라 산출했다. rmmr, mmmr, mrrr, rrrr 영역에 대해서는, Prog. Polym. Sci. 26(2001), 443-533의 시사에 따라 계산으로부터 제외했다. 이하, 본 명세서에서의 산출법을 「노이즈 제거법」이라고 칭한다.
- [0194]  $mmmm(\text{노이즈 제거법})(\%) = S1/S2 * 100 \dots (\text{식 } 1)$
- [0195]  $S1 = (mmmm, mmmr \text{을 포함하는 피크}) - (n\text{-프로필 말단}) - (n\text{-뷰틸 말단}) - mrrr * 2$
- [0196]  $S2 = S1 + mmmr + mrrr + mrrr + rrrr$
- [0197]  $= S1 + 5 * mrrr + rrrr$
- [0198] 상기 (식 1)로 산출함에 있어서, 예로서, 하기와 같이 귀속했다. 한편, mmmm의 피크에는, mmmr과 (n-프로필 말단) 및 (n-뷰틸 말단)의 각 피크가 중복되고 있다.
- [0199] mmmm, mmmr을 포함하는 피크: 21.2~22.0ppm의 피크 면적
- [0200]  $mmmr = mrrr * 2$
- [0201]  $mmrr = mrrr * 2$
- [0202] mrrr: 19.5~19.7ppm의 피크 면적
- [0203] rrrr: 20.0~20.2ppm의 피크 면적
- [0204] n-프로필 말단:  $(A1+A3)/2$
- [0205] A1: 14.2ppm의 피크 면적
- [0206] A3: 39.4ppm의 피크 면적
- [0207] n-뷰틸 말단: 36.7ppm의 피크 면적
- [0208] <회분 함유량>
- [0209] 회분 함유량은, 펠릿을 도가니에 넣어 완전히 연소시키고, 그 도가니를 전기로 내에서, 800℃에서 2시간 회화시키고, 도가니에 남은 재를 계측하여 회분(ppm)을 구한 것이다.
- [0210] <염소 함유량>
- [0211] 시료 0.8g을, 미쓰비시 가세이사제 연소 장치를 이용하여 아르곤/산소 기류하에서, 400~900℃에서 연소했다. 그 후, 연소 가스를 초순수로 포착하고, 농축 후의 시료액을, DIONEX-DX300형 이온 크로마토 장치(상품명, 닛폰다이오넥스(주)제) 및 음이온 컬럼 AS4A-SC(상품명, 다이오넥스사제)를 이용하여 측정하여 염소 함유량을 구했다.
- [0212] <분자량 분포>
- [0213] 분자량 분포의 지표인 Mw/Mn치는, 하기 조건에서 측정된 크로마토그램을 공지된 방법에 의해 해석하는 것에 의해 얻었다.
- [0214] 장치: Waters제 겔 침투 크로마토그래프 AllianceGPC2000형
- [0215] 컬럼: 도소제 TSKgel GMH6-HTx2+TSKgel GMH6-HTLx2
- [0216] 이동상: o-다이클로로벤젠(0.025% BHT 함유)
- [0217] 유속: 1.0ml/min

- [0218] 온도: 140℃
- [0219] 컬럼 교정: 도소제 단분산 폴리스타이렌
- [0220] 시료 농도: 0.15%(w/v)
- [0221] 주입량: 0.4밀리리터
- [0222] 《프로필렌 단독중합체 및 폴리머계 α 결정 조핵제를 함유하는 프로필렌 중합체 조성물의 제조》
- [0223] 실시예에서 이용한 폴리머계 α 결정 조핵제를 함유하는 프로필렌 중합체 조성물은, 이하의 제조예에서 제조했다.
- [0224] [제조예 1]
- [0225] <고체상 타이타늄 촉매 성분의 조제>
- [0226] 4.5m<sup>3</sup>의 반응기에 무수 염화 마그네슘 240kg, 데케인 1100리터 및 2-에틸헥실 알코올 990kg을 장입하고 130℃에서 가열하여 균일 용액으로 한 후, 이 용액 중에 무수 프탈산 54kg을 첨가하고, 130℃에서 더 교반하여, 무수 프탈산을 용해시켰다. 이와 같이 해서 얻어진 균일 용액을 실온으로 냉각한 후, -25℃로 유지한 사염화 타이타늄 6.7m<sup>3</sup> 중에 교반하면서 이 균일 용액을 전량 적하 장입했다. 장입 종료 후의 온도는 약 -20℃였다. 다음으로, 이 혼합액의 온도를 4시간에 걸쳐서 110℃로 승온하고, 110℃에 도달한 시점에서 프탈산 다이아이스부틸 (DIBP) 13kg을 첨가하고, 이로부터 2시간 동일 온도에서 교반 유지했다. 2시간의 반응 종료 후, 열여과로 고체부를 채취하고, 이 고체부를 7.3m<sup>3</sup>의 사염화 타이타늄에 재현탁시킨 후, 다시 110℃에서 2시간, 가열 반응을 행했다. 반응 종료 후, 다시 열여과로 고체부를 채취하고, 110℃의 데케인 및 헥세인으로 용액 중에 유리된 타이타늄 화합물이 검출되지 않게 될 때까지, 충분히 세정했다. 이상의 조작에 의해 고체상 타이타늄 촉매 성분(A)를 얻었다.
- [0227] 얻어진 고체상 타이타늄 촉매 성분(A)의 조성은, 타이타늄; 2.2중량%, 염소; 61중량%, 마그네슘; 19중량%, DIBP; 12.7중량%였다.
- [0228] <예비중합 촉매의 조제>
- [0229] 80리터의 교반기 부착 반응기에, 질소 분위기하, 정제 헥세인 40리터, 트라이에틸알루미늄 3.0몰, 트라이메틸메톡시실레인 3.0몰 및 상기 고체상 타이타늄 촉매 성분(A)를 타이타늄 원자 환산으로 0.3몰 첨가한 후, 20℃의 온도에서 3-메틸-1-부텐(3MB-1) 1.5kg을 반응기에 공급하고, 2시간 예비중합을 행했다. 반응 종료 후, 반응기 내를 질소로 치환하고, 상청액의 제거 및 정제 헥세인의 첨가로 이루어지는 세정 조작을 3회 행하여 폴리머 α 결정 조핵제인 3MB-1을 포함하는 예비중합 촉매(B)를 얻었다. 이 예비중합 촉매(B)는, 정제 헥세인으로 재현탁 해서 보존했다.
- [0230] <프로필렌의 중합>
- [0231] 내용적 1000리터의 교반기 부착 반응기에 정제 n-헥세인 450리터를 장입하고, 60℃, 프로필렌 분위기에서 트라이에틸알루미늄 500밀리몰, 다이사이클로펜타디메톡시실레인 500밀리몰 및 예비중합 촉매(B)를 타이타늄 원자 환산으로 10밀리몰 Ti 장입했다. 수소 250리터를 도입하고, 80℃로 승온한 후, 이것을 4시간 유지하고 프로필렌 중합을 행했다. 중합 중의 압력은 6kg/cm<sup>2</sup>G로 유지했다. 중합 종료 후, 탈압하고, 생성 고체를 포함하는 슬러리를 원심분리하고, 드라이어로 건조함으로써 백색 분말상의 폴리머계 α 결정 조핵제 함유 프로필렌 중합체 조성물 200kg을 얻었다.
- [0232] 얻어진 폴리머계 α 결정 조핵제 함유 프로필렌 중합체 조성물의 멜트 플로 레이트는 2g/10분이고, 비등 헵테인 불용 성분의 입체규칙성 지표 [M5]의 값은 0.986이고, 폴리머 α 결정 조핵제인 3MB-1 중합체의 함유량은 300ppm이며, 밀도는 0.919g/cm<sup>3</sup>였다.
- [0233] 3MB-1 중합체의 용점은 310℃였다.
- [0234] 본 제조예 1에서 얻은 폴리머계 α 결정 조핵제 함유 프로필렌 중합체 조성물은, 프로필렌 단독중합체(X)인 프로필렌 단독중합체(X1)과 폴리머계 α 결정 조핵제(C)인 3MB-1 중합체를 300ppm 함유하는 조성물이다. 실시예에서는, 당해 조성물을 프로필렌 중합체 조성물(Z)로 했다.

- [0235] 한편, 프로필렌 중합체 조성물(Z)는, 당해 조성물 100질량부에 대해서, 산화 방지제로서 3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시톨루엔을 0.2질량부, 산화 방지제로서 테트라키스[메틸렌-3(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]메테인을 0.65질량부, 중화제로서 스테아르산 칼슘을 0.005질량부를 배합하고, 단축 압출기를 이용하여, 수지 온도 230℃에서 용융 혼련하여 조성물 수지를 펠릿화했다. 한편, 단축 압출기는, (주)지엠 엔지니어링제 GMZ50-32(L/D=32)를 사용했다.
- [0236] 얻어진 프로필렌 중합체 조성물(Z)에 포함되는 프로필렌 단독중합체(X1)인 프로필렌 단독중합체(X1-1)의 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0237] [실시에 및 비교예에서 이용한 프로필렌 중합체]
- [0238] 《프로필렌 단독중합체의 제조》
- [0239] [제조예 2]
- [0240] <고체상 타이타늄(a-1)의 조제>
- [0241] 내용적 2리터의 고속 교반 장치(도쿠슈 기카 고교제)를 충분히 질소 치환한 후, 해당 장치에 정제 등유 700ml, 염화 마그네슘 10g, 에탄올 24.2g 및 소르비탄 다이스테아레이트(가오 아틀라스(주)제 「에마졸 320」) 3g을 장입했다. 이 계를 교반하에서 승온하고, 120℃ 및 800rpm의 조건에서 30분간 교반했다. 고속 교반하, 내경 5mm의 테플론(등록상표)제 튜브를 이용하여, 미리 -10℃로 냉각된 정제 등유 1리터를 가득 채워 둔 2리터의 유리 플라스크(교반기 부착)에 이액했다. 얻어진 고체를 여과하고, 정제 n-헥세인으로 충분히 세정하는 것에 의해, 염화 마그네슘 1몰에 대해서 에탄올이 2.8몰 배위한 고체상 부가물을 얻었다.
- [0242] 이어서, 상기 고체상 부가물(마그네슘 원자로 환산해서 45밀리몰)을 데케인 20ml로 현탁시킨 후, -20℃로 유지한 사염화 타이타늄 195ml 중에, 교반하에서 전량 도입했다. 이 혼합액을 5시간에 걸쳐서 80℃로 승온하고, 다이아이소부틸 프탈레이트 1.8ml(6.2밀리몰)를 첨가했다. 계속 110℃까지 승온하고 1.5시간 교반했다.
- [0243] 1.5시간의 반응 종료 후, 열여과로 고체부를 채취하고, 100℃의 데케인 및 실온의 헥세인에 의해, 액 중에 타이타늄이 검출되지 않게 될 때까지 세정했다. 이와 같이 해서, 타이타늄 3.8질량%, 마그네슘 16질량%, 다이아이소부틸 프탈레이트 18.2질량%, 에탄올 잔기 1.1질량%를 함유하는 고체상 타이타늄(a-1)을 얻었다.
- [0244] <고체상 타이타늄 촉매 성분(i-1)의 조제>
- [0245] 충분히 질소 치환된 200ml의 유리제 반응기에, 얻어진 고체상 타이타늄(a-1) 6.8g, 파라자일렌 113ml, 데케인 11ml, 사염화 타이타늄 2.5ml(23밀리몰) 및 다이아이소부틸 프탈레이트 0.34ml(1.2밀리몰)를 넣었다. 반응기 내의 온도를 130℃로 승온하고, 그 온도에서 1시간 교반하여 접촉 처리한 후, 열여과에 의해 고체부를 채취했다. 이 고체부를 101ml의 파라자일렌에 재현탁시키고, 추가로 사염화 타이타늄 1.7ml(15밀리몰) 및 다이아이소부틸 프탈레이트 0.22ml(0.8밀리몰)를 첨가했다.
- [0246] 이어서, 130℃로 승온하고, 해당 온도를 유지하면서 1시간 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 다시 열여과로 고액 분리를 행하고, 얻어진 고체부를 100℃의 데케인 및 실온의 헥세인에 의해 촉매 중의 파라자일렌이 1질량% 이하가 될 때까지 세정했다. 이와 같이 해서, 타이타늄 1.3질량%, 마그네슘 20질량%, 다이아이소부틸 프탈레이트 13.8질량%를 함유하는 고체상 타이타늄 촉매 성분(i-1)을 얻었다.
- [0247] <예비중합 촉매(p-1)의 조제>
- [0248] 질소 치환된 200ml의 유리제 반응기에, 헥세인 50ml, 트라이에틸알루미늄 2.5밀리몰, 사이클로펜틸다이에틸아미노다이메톡시실레인 0.5밀리몰, 및 상기에서 얻어진 고체상 타이타늄 촉매 성분(i-1)을 타이타늄 원자 환산으로 0.25밀리몰 장입한 후, 계 내의 온도를 20℃로 유지하면서, 1.47리터/시간의 양으로 프로필렌을 1시간 공급했다. 이 조작에 의해, 고체상 타이타늄 촉매 성분(i-1) 1g당 3g의 프로필렌이 예비중합된 예비중합 촉매(p-1)을 얻었다.
- [0249] <본중합>
- [0250] 내용적 2리터의 오토클레이브에, 프로필렌 500g과 수소 3.5리터를 장입하고, 계 내의 온도를 60℃로 승온했다. 그 후, 트라이에틸알루미늄을 1.4밀리몰, 사이클로펜틸다이에틸아미노다이메톡시실레인을 0.7밀리몰 및 상기에서 얻어진 예비중합 촉매(p-1)을 타이타늄 원자 환산으로 0.0028밀리몰 첨가하는 것에 의해 중합을 개시했다. 계 내의 온도를 70℃로 유지하면서 1시간 중합을 행했다. 이어서, 에탄올을 첨가하는 것에 의해 중합을 정지하

고, 미반응 프로필렌을 퍼지하여 프로필렌 단독중합체 248g을 얻었다.

[0251] 마찬가지로의 조작을 복수회 실시하여, 합계 5kg의 프로필렌 단독중합체를 얻었다. 얻어진 프로필렌 단독중합체 1킬로그램에 대해, 순수 0.6그램과 프로필렌 옥사이드 5.4밀리리터를 첨가하여, 90℃에서 2시간 탈염소 처리를 행한 후에 80℃에서 진공 건조를 행하여, 프로필렌 단독중합체의 파우더를 얻었다. 얻어진 프로필렌 단독중합체의 물성을 평가한 결과를 표 1에 나타낸다.

[0252] 한편, 본 발명에서는, 표층에 이용하는 프로필렌계 중합체(Y)는, 프로필렌 단독중합체(X)를 포함하므로, 제조예 2에서 얻어진 프로필렌 단독중합체를 표층에 이용한 경우는, 프로필렌계 중합체(Y1)로 표기하고, 프로필렌 단독중합체를 기층의 폴리머계 α 결정 조핵제를 함유하는 프로필렌 중합체 조성물의 일부에 이용한 경우는, 프로필렌 단독중합체(X2)는 프로필렌 단독중합체(X2-1)로 표기했다.

[0253] 표 1에, 프로필렌 단독중합체(X2-1), 프로필렌 단독중합체(X1-1), 및 프로필렌계 중합체(Y1)의 물성을 나타내지만, 프로필렌 단독중합체(X2-1)과 프로필렌계 중합체(Y1)은 동일한 프로필렌 단독중합체이다.

[0254] <첨가제의 배합·조립(造粒)>

[0255] 다음으로, 얻어진 프로필렌 단독중합체 100질량부에 대해서, 산화 방지제로서 3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시톨루엔을 0.2질량부, 산화 방지제로서 테트라키스[메틸렌-3(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]메테인을 0.2질량부, 중화제로서 스테아르산 칼슘을 0.01질량부 배합하고 드라이 블렌딩했다. 이어서, 단축 압출기를 이용하여, 수지 온도 230℃에서 용융 혼련하여 조성물 수지를 펠릿화했다. 한편, 단축 압출기는, (주)지엠 엔지니어링제 GMZ50-32(L/D=32)를 사용했다.

[0256] 상기 제조예 1 및 제조예 2에서 얻어진 프로필렌 단독중합체(X1), 프로필렌 중합체 조성물(Z) 및 프로필렌 단독중합체(X2)의 물성을 상기에 기재된 측정 방법으로 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

**표 1**

표 1

물성	단위	프로필렌 중합체		
		X2-1	X1-1	Y1
MFR	g/10min	4.5	2	4.5
mmmm	-	0.97	0.97	0.97
회분	ppm	20	20	20
염소	ppm	<1	<1	<1
Mw/Mn	-	10	6	10
코모노머	몰%	0	0	0

[0257]

[0258] [실시에 1]

[0259] <원반 시트의 제작>

[0260] 표리층을 형성하는 프로필렌 중합체(Y)로서, 제조예 2에서 얻어진 프로필렌 단독중합체(Y1)을, 기층(중간층)을 형성하는 프로필렌 중합체 조성물로서, 제조예 1에서 얻어진 폴리머계 α 결정 조핵제를 함유하는 프로필렌 중합체 조성물(Z)를 이용하여, 2층 3층 25mmφ/30mmφ의 다층 T 다이 시트 성형기(주식회사 지엠 엔지니어링제)로 온도 270℃로 용융 후, 압출, 질물 65℃로 유지된 1개의 냉각물에 의해, 인장 속도 1.0m/분의 조건에서 냉각하여, 두께 315μm의 원반 시트를 얻었다. 그때, 중간층과 표리층의 두께비는, 표층:중간층:이층이 1:8:1이 되도록 했다.

[0261] <콘덴서용 다층 폴리프로필렌 필름의 제작>

[0262] 얻어진 원반 시트를 95mm×95mm로 커트하고, 하기의 조건에서 2축 연신하여, 두께 7μm의 다층 2축 연신 필름(콘덴서용 다층 폴리프로필렌 필름)을 얻었다. 두께는 예열 온도를 바꾸어 조정했다.

- [0263] <연신 조건>
- [0264] 연신 장치: KARO IV(상품명, 브루크너사제)
- [0265] 예열 온도: 153~162℃
- [0266] 예열 시간: 60초
- [0267] 연신 배율: 세로 방향(기계 방향) 5배×가로 방향 9배의 축차 2축 연신(연신면 배율: 45배)
- [0268] 연신 속도: 6m/분
- [0269] 얻어진 필름에 대하여 하기에 기재된 방법에 따라 물성을 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0270] [콘텐츠용 다층 폴리프로필렌 필름의 물성]
- [0271] <블리드량>
- [0272] 25mmφ/30mmφ의 다층 T 다이 시트 성형기(주식회사 지엠 엔지니어링제)로 270℃로 용융 후, 압출하고, 65℃로 유지된 1개의 냉각물에 의해, 인장 속도 1.0m/분으로 냉각하여, 두께 315μm의 원반 시트를 얻는다. 얻어진 원반 시트를 120℃로 가온한 오븐 내에서 48시간 에이징한다. 에이징 후의 원반 시트를 세로×가로, 30cm×18cm로 커트한다. 이 커트 시트 10매의 양면을 다이클로로메테인으로 세정·회수하고, 탈용매 후의 세정 회수물을 칭량, 이 양을 블리드 총량으로 한다. 또한 세정 회수물을 HPLC(UV 254nm)에 제공함으로써 핵제를 정량한다.
- [0273] <표면 거칠기>
- [0274] JIS B0601-1994에 준해서 측정을 행했다.
- [0275] <내전압(BDV)>
- [0276] 얻어진 연신 필름의 BDV를 JIS-C2330에 준거해서 측정했다. 2축 연신 필름의 절연 파괴 전압을 100℃ 및 120℃에서 측정했다. 내전압(BDV, V/μm)은, 절연 파괴 전압을 필름 두께로 나누어 산출했다.
- [0277] <내부 헤이즈>
- [0278] 얻어진 연신 필름의 시험편을 사이클로헥산올을 넣은 유리셀에 침지하고, JIS K7136에 준해서 헤이즈를 측정했다.
- [0279] <표면 거칠기>
- [0280] 얻어진 연신 필름의 표면층의, MD 방향의 평균 표면 거칠기 Ra를, JIS-B0601:1994에 준해서 표면 거칠기 측정기를 이용하여, 측정 속도 0.15mm/분으로 n=3 측정하고, 산술 평균했다.
- [0281] [실시예 2]
- [0282] 실시예 1에서 이용한 기층(중간층)을 형성하는 프로필렌 중합체 조성물 대신에, 프로필렌 중합체 조성물로서, 실시예 1에서 이용한 프로필렌 중합체 조성물(Z) 6질량부에 제조예 2에서 얻어진 프로필렌 단독중합체(X2-1)을 94질량부 배합한 프로필렌 중합체 조성물을 이용하는 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 콘텐츠용 다층 폴리프로필렌 필름을 얻었다.
- [0283] 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0284] [실시예 3]
- [0285] 실시예 1에서 이용한 기층(중간층)을 형성하는 프로필렌 중합체 조성물 대신에, 프로필렌 중합체 조성물로서, 실시예 1에서 이용한 프로필렌 중합체 조성물(Z) 3질량부에 제조예 2에서 얻어진 프로필렌 단독중합체(X2-1)을 97질량부 배합한 프로필렌 중합체 조성물을 이용하는 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 콘텐츠용 다층 폴리프로필렌 필름을 얻었다.
- [0286] 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0287] [비교예 1]
- [0288] 실시예 1에서 이용한 기층(중간층)을 형성하는 프로필렌 중합체 조성물 대신에, 제조예 2에서 얻은 프로필렌계 단독중합체(X2-1)을 단독으로 이용하는 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 기층 및 표리층이 프로필렌

계 단독중합체(X2-1)로 이루어지는 1종 3층의 콘텐서용 다층 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

[0289]

평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0290]

[비교예 2]

[0291]

실시예 1에서 이용한 양 표면층 및 중간층(기재층) 대신에, 프로필렌계 단독중합체(X2-1) 100질량부에 결정핵제로서, 유기계  $\alpha$  결정 조핵제 [밀리켄사제 상품명: NX8000J] 를 0.05질량부 첨가한 조성물(W1)을 표리층 및 중간층(기재층)에 이용하는 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 기층 및 표리층이 상기 조성물로 이루어지는 1종 3층의 콘텐서용 다층 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

[0292]

평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0293]

[비교예 3]

[0294]

실시예 1에서 이용한 표리층 및 중간층(기재층) 대신에, 프로필렌계 단독중합체(X2-1) 100질량부에 결정핵제로서, 유기계  $\alpha$  결정 조핵제 [밀리켄사제 상품명: NX8000J] 를 0.1질량부 첨가한 조성물(W2)를 표리층 및 중간층(기재층)에 이용하는 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 기층 및 표리층이 상기 조성물로 이루어지는 1종 3층의 콘텐서용 다층 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

[0295]

평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0296]

[비교예 4]

[0297]

실시예 1에서 이용한 표리층 및 중간층(기재층) 대신에, 실시예 3의 기층(중간층)에 이용한 프로필렌 중합체 조성물(Z) 3질량부에 제조예 2에서 얻어진 프로필렌 단독중합체(X2-1)을 97질량부 배합한 프로필렌 중합체 조성물을 양 표면층 및 중간층(기재층)에 이용하는 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 1종 3층의 콘텐서용 다층 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

[0298]

평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0299]

[비교예 5]

[0300]

실시예 1에서 이용한 기층(중간층)을 형성하는 프로필렌 중합체 조성물 대신에, 프로필렌 중합체 조성물로서, 비교예 1에서 이용한 프로필렌계 단독중합체(X2-1) 100질량부에 유기계  $\alpha$  결정 조핵제 [밀리켄사제 상품명: NX8000J] 0.1질량부를 첨가한 조성물(W2)를 이용하는 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하여, 2종 3층의 콘텐서용 다층 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

[0301]

평가 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

표 2

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
핵제 성분	유무	유	유	유	무	유	유	유	유
	종류	폴리머계 α-결정 조핵제	폴리머계 α-결정 조핵제	폴리머계 α-결정 조핵제	무	유기계 조핵제	유기계 α-결정 조핵제	폴리머계 α-결정 조핵제	유기계 α-결정 조핵제
함유량 (g/cm)		300	18	9	무	500	1000	9	1000
총 구성		2종 3층	2종 3층	2종 3층	1종 3층	1종 3층	1종 3층	1종 3층	2종 3층
원반 시트 구성 수치	표층	Y1	Y1	Y1	Y1	조성물(W1)	조성물(W2)	X2-1 + 조성물(Z)	Y1
	기층	조성물(Z)	X2-1 + 조성물(Z)	X2-1 + 조성물(Z)	X2-1	조성물(W1)	조성물(W2)	X2-1 + 조성물(Z)	조성물(W2)
	이층	Y1	Y1	Y1	Y1	조성물(W1)	조성물(W2)	X2-1 + 조성물(Z)	Y1
표면 블리드 (mg/1000cm <sup>2</sup> )		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.30	0.70	N.D.	0.60
내부 사이드 (%)		0.7	0.7	0.8	1.5	1.2	0.5	0.1	1.4
표면 거칠기 Ra (μm)		0.29	0.29	0.29	0.30	0.16	0.08	0.12	0.25
블록킹성 평가		○	○	○	○	△	X	△	△
필연 피크 전압 (V/μm)		594	560	543	484	531	462	436	541