

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6589486号
(P6589486)

(45) 発行日 令和1年10月16日(2019.10.16)

(24) 登録日 令和1年9月27日(2019.9.27)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 B	3/44	(2006.01)	HO 1 B	3/44	H
HO 1 B	17/56	(2006.01)	HO 1 B	17/56	A
HO 1 B	5/14	(2006.01)	HO 1 B	5/14	Z
CO 8 L	23/12	(2006.01)	CO 8 L	23/12	
CO 8 L	23/10	(2006.01)	CO 8 L	23/10	

請求項の数 6 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-181116 (P2015-181116)
 (22) 出願日 平成27年9月14日(2015.9.14)
 (65) 公開番号 特開2017-57247 (P2017-57247A)
 (43) 公開日 平成29年3月23日(2017.3.23)
 審査請求日 平成30年3月8日(2018.3.8)

(73) 特許権者 596133485
 日本ポリプロ株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (72) 発明者 高橋 邦宜
 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内
 (72) 発明者 矢嶋 伸一郎
 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内

審査官 安田 周史

(56) 参考文献 特開2015-054919 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンデンサー用フィルム用ポリプロピレン樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(i)~(vi)の特性を有し、長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂(X) 5~50重量%と、MFRが0.1~10g/10minのポリプロピレン樹脂(Y) 95~50重量%を含むコンデンサー用フィルム用ポリプロピレン樹脂組成物。

特性(i) : MFRが0.1~30.0g/10分である。

特性(ii) : GPCによる分子量分布Mw/Mnが3.0~10.0であり、かつMz/Mwが2.5~10.0である。

特性(iii) : 熔融張力(MT)(単位:g)が下記式を満たす。

$$\log(MT) = 0.9 \times \log(MFR) + 0.7 \quad \text{または} \quad MT \geq 15$$

10

特性(iv) : 分岐指数g'が0.30以上1.00未満である。

特性(v) : ¹³C-NMRによるプロピレン単位3連鎖のmm分率が95%以上である。

特性(vi) : 厚み25μmの無延伸フィルムとした場合に、長径0.5mm以上のゲルの個数が10個/m²以下である。

【請求項2】

ポリプロピレン樹脂(Y)が、プロピレン単独重合体であることを特徴とする請求項1記載のコンデンサー用フィルム用ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のコンデンサー用フィルム用ポリプロピレン樹脂組成物を基材と

20

するコンデンサー用フィルム。

【請求項 4】

フィルムの厚みが $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載のコンデンサー用フィルム。

【請求項 5】

フィルムの片面又は両面が金属化されていることを特徴とする、請求項 3 又は 4 に記載のコンデンサー用フィルム。

【請求項 6】

下記 (i) ~ (vi) の特性を有し、長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂 (X) 5 ~ 50 重量%と、MFR が $0.1 \sim 10 \text{ g} / 10 \text{ min}$ のポリプロピレン樹脂 (Y) 95 ~ 50 重量%とを含むポリプロピレン樹脂組成物を基材とする未延伸シートを得、前記未延伸シートを二軸延伸することを特徴とするコンデンサー用フィルムの製造方法。

特性 (i) : MFR が $0.1 \sim 30.0 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ である。

特性 (ii) : GPC による分子量分布 M_w / M_n が $3.0 \sim 10.0$ であり、かつ M_z / M_w が $2.5 \sim 10.0$ である。

特性 (iii) : 熔融張力 (MT) (単位: g) が下記式を満たす。

$$\log(MT) = 0.9 \times \log(MFR) + 0.7 \quad \text{または} \quad MT = 15$$

特性 (iv) : 分岐指数 g' が 0.30 以上 1.00 未満である。

特性 (v) : ^1H NMR によるプロピレン単位 3 連鎖の mm 分率が 95% 以上である。

特性 (vi) : 厚み $25 \mu\text{m}$ の無延伸フィルムとした場合に、長径 0.5 mm 以上のゲルの個数が $10 \text{ 個} / \text{m}^2$ 以下である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コンデンサー用フィルム用ポリプロピレン樹脂組成物及びコンデンサー用フィルムに関し、詳しくは、薄くて、高剛性を有する、小型大容量化コンデンサーや、高定格電圧下での使用可能なコンデンサー用に好適に使用できるフィルムを得ることができるコンデンサー用フィルム用ポリプロピレン樹脂組成物及びコンデンサー用フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレンフィルムは、優れた透明性、表面光沢性、防湿性、耐薬品性等を有することから、工業用、食品包装用に広く用いられている。また、ポリプロピレンは、他のポリマーと比較して、優れた耐電圧特性や誘電損失特性を併せ持つため、電気用途にも用いられている。特に、コンデンサーの誘電体として、二軸延伸ポリプロピレンフィルムが広く用いられている。

近年、各種電気設備のインバーター化、およびコンデンサーの軽量化、小型大容量化が進んでおり、二軸延伸ポリプロピレンフィルムに対する薄膜化の要求が加速度的に高まっている。しかし、二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、薄くなるにつれて金属化の際にフィルムの伸びやシワが生じやすくなる傾向にある。

【0003】

上述した問題を解決する手段として、例えば、メタロセン触媒を用いて重合された分子量分布が狭く、高立体規則性を有するポリプロピレンを用いて延伸フィルムとすることで、高剛性フィルムとする技術(特許文献 1)、高立体規則性を有し、特定の高分子量成分を有するポリプロピレンを用いて延伸フィルムとすることで、高剛性、高耐熱性フィルムとする技術(特許文献 2)が開示されている。

しかし、特許文献 1、2 に記載のフィルムは、延伸前の原反の結晶化度が高いので、二軸延伸工程の幅方向延伸(TD 延伸)においてクラックが生じやすく破膜が多発しやすいため、延伸温度を融点以上にする必要はあるが、かかるポリプロピレンは、熔融張力が低

10

20

30

40

50

いために溶融破膜が多発する問題があり、コンデンサー用フィルムに適する厚みが薄い、例えば10 μ m以下の、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを安定的に成膜することができない。

【0004】

また、二軸配向フィルムの加工性を改良する技術として、例えば、高分子量成分と低分子量成分を含み、分子量分布が広く、デカリン可溶分が少ないポリプロピレンを用いてフィルムとすることで、剛性と延伸性のバランスを改善する技術が開示されている（特許文献3）。しかし、加工性を延伸時の応力のみで判断しており、コンデンサー用フィルムに適する厚みが薄い、例えば10 μ m以下の、二軸延伸フィルムの加工性（薄膜成膜性能）に関して記載されていない。

10

【0005】

薄膜成膜性能を改良する技術として、狭い分子量分布、高立体規則性を有する線状ポリプロピレンに、電子線架橋されたHMS（High Melt Strength）ポリプロピレンを添加したポリプロピレンを用いて二軸延伸フィルムを製造する方法が開示されている（特許文献5）。実施例によれば、二軸延伸工程の条件が長手方向延伸（MD延伸）に4.6倍、横方向延伸（TD延伸）に158で7倍と、延伸倍率が低く、TD延伸が融点以下と低いため、HMSを添加しなくても4 μ mのフィルムが製造されており、薄膜成膜安定性が向上したとは言えない。

また、高立体規則性を有する線状ポリプロピレンに、過酸化変性架橋されたHMSポリプロピレンを添加したポリプロピレンを用いて製造された7 μ mの二軸延伸電気絶縁フィルムが開示されている（特許文献4）。架橋されたHMSポリプロピレンは高い溶融張力を有するため、線状ポリプロピレンに添加することで、薄膜成膜性能が向上する。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平8-325327号公報

【特許文献2】特開2014-55276号公報

【特許文献3】特表2008-540815号公報

【特許文献4】特開2006-63186号公報

【特許文献5】特表2010-501712号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、特許文献4、5に示されるようなHMSポリプロピレンを添加すると、溶融破膜の抑制することはできるが、二軸延伸中にクラックが生じ破膜したり、フィルムの剛性が低下したりする問題があり、コンデンサー用のフィルムとして満足できるフィルムを、歩留まりよく得ることはできていない。そこで、本発明の課題は、上記従来技術の課題に鑑み、薄くて、高剛性を有する、コンデンサー用フィルムを、効率よく得ることができるポリプロピレン樹脂組成物及びコンデンサー用フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

40

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂と、特定のポリプロピレン樹脂とを含むポリプロピレン樹脂組成物によれば、延伸性、薄膜成膜安定性に優れ、薄くて高剛性を有するフィルムが得られること、および当該フィルムがコンデンサー用フィルムとして好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明の第一の発明によれば、下記(i)~(vi)の特性を有し、長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂(X)5~50重量%と、MFRが0.1~10g/10minのポリプロピレン樹脂(Y)95~50重量%とを含むコンデンサー用フィル

50

ム用ポリプロピレン樹脂組成物が提供される。

特性(i) : MFRが0.1 ~ 30.0 g / 10分である。

特性(ii) : GPCによる分子量分布Mw / Mnが3.0 ~ 10.0であり、かつMz / Mwが2.5 ~ 10.0である。

特性(iii) : 熔融張力(MT) (単位 : g) が下記式を満たす。

$$\log(MT) = 0.9 \times \log(MFR) + 0.7 \quad \text{または} \quad MT \geq 15$$

特性(iv) : 分岐指数g'が0.30以上1.00未満である。

特性(v) : ^{13}C -NMRによるプロピレン単位3連鎖のmm分率が95%以上である。

特性(vi) : 厚み25 μm の無延伸フィルムとした場合に、長径0.5 mm以上のゲルの個数が10個 / m^2 以下である。 10

【0010】

また、本発明の第二の発明によれば、第一の発明において、ポリプロピレン樹脂(Y)が、プロピレン単独重合体であることを特徴とするコンデンサー用フィルム用ポリプロピレン樹脂組成物が提供される。

【0011】

また、本発明の第三の発明によれば、第一の発明又は第二の発明のコンデンサー用フィルム用ポリプロピレン樹脂組成物を基材とするコンデンサー用フィルムが提供される。

【0012】

また、本発明の第四の発明によれば、第三の発明において、フィルムの厚みが10 μm 以下であることを特徴とするコンデンサー用フィルムが提供される。 20

【0013】

また、本発明の第五の発明によれば、第三の発明又は第四の発明において、フィルムの片面又は両面が金属化されていることを特徴とするコンデンサー用フィルムが提供される。

【0014】

また、本発明の第六の発明によれば、下記(i) ~ (vi)の特性を有し、長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂(X)5 ~ 50重量%と、MFRが0.1 ~ 10 g / 10 minのポリプロピレン樹脂(Y)95 ~ 50重量%とを含むポリプロピレン樹脂組成物を基材とする未延伸シートを得、前記未延伸シートを二軸延伸することを特徴とするコンデンサー用フィルムの製造方法が提供される。 30

特性(i) : MFRが0.1 ~ 30.0 g / 10分である。

特性(ii) : GPCによる分子量分布Mw / Mnが3.0 ~ 10.0であり、かつMz / Mwが2.5 ~ 10.0である。

特性(iii) : 熔融張力(MT) (単位 : g) が下記式を満たす。

$$\log(MT) = 0.9 \times \log(MFR) + 0.7 \quad \text{または} \quad MT \geq 15$$

特性(iv) : 分岐指数g'が0.30以上1.00未満である。

特性(v) : ^{13}C -NMRによるプロピレン単位3連鎖のmm分率が95%以上である。

特性(vi) : 厚み25 μm の無延伸フィルムとした場合に、長径0.5 mm以上のゲルの個数が10個 / m^2 以下である。 40

【発明の効果】

【0015】

本発明のコンデンサー用フィルム用ポリプロピレン樹脂組成物は、延伸性、薄膜成膜安定性に優れていて、このものからは、薄くて高剛性を有するコンデンサー用フィルムを得ることができる。本発明のコンデンサー用フィルムは、薄くて高剛性を有する。そのため、金属化の際にフィルムの伸びやシワが生じにくく、コンデンサーの軽量化、小型大容量化に寄与することができる。本発明のコンデンサー用フィルムの製造方法は、ポリプロピレン樹脂組成物が、延伸性、薄膜成膜安定性に優れているので、歩留まりよく、薄くて高剛性を有するコンデンサー用フィルムを製造することができる。 50

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。以下に記載する説明は、本発明の実施態様の一例であり、これらの内容に本発明は、何ら限定されるものではない。

【0017】

I. ポリプロピレン樹脂組成物

本発明のコンデンサー用フィルム用ポリプロピレン樹脂組成物は、下記の長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂(X)と、下記のポリプロピレン樹脂(Y)とを含むポリプロピレン樹脂組成物である。

【0018】

1. 長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂(X)

本発明のポリプロピレン樹脂組成物においては、以下の(i)~(vi)の特性を有し、長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂(X)を使用することを特徴とする。

特性(i): MFRが0.1~30.0g/10分である。

特性(ii): GPCによる分子量分布Mw/Mnが3.0~10.0であり、かつMz/Mwが2.5~10.0である。

特性(iii): 熔融張力(MT)(単位:g)が下記式を満たす。

$$\log(MT) = 0.9 \times \log(MFR) + 0.7 \quad \text{または} \quad MT = 15$$

特性(iv): 分岐指数g'が0.30以上1.00未満である。

特性(v): ¹³C-NMRによるプロピレン単位3連鎖のmm分率が95%以上である。

特性(vi): 厚み25μmの無延伸フィルムとした場合に、長径0.5mm以上のゲルの個数が10個/m²以下である。

【0019】

以下、本発明で規定する上記の各特性、長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂(X)の製造方法などについて、具体的に述べる。

【0020】

(1) 特性(i): MFR

長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂(X)のメルトフローレート(MFR)は、0.1~30.0g/10分、好ましくは0.3~20.0g/10分、より好ましくは0.5~10.0g/10分である。この下限以上であると、良好な流動性となり、押出成形に対して押出機の負荷が低減でき、一方、上限以下であると、十分な熔融張力とすることができ、薄膜成膜安定性が向上する。

なお、MFRは、ISO 1133:1997に準拠して測定したものである。

【0021】

(2) 特性(ii): GPCによる分子量分布

長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂(X)のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)による分子量分布Mw/Mn(ここで、Mwは重量平均分子量、Mnは数平均分子量である。)は、3.0~10.0、好ましくは3.5~8.0、より好ましくは4.1~6.0である。

また、Mz/Mw(ここで、MzはZ平均分子量である。)は、2.5~10.0、より好ましくは2.8~8.0、さらに好ましくは3.0~6.0の範囲である。

分子量分布の広いものほど押出成形加工性が向上するが、Mw/MnおよびMz/Mwがこの範囲にあるものは、押出成形加工性に、特に優れるものである。

なお、Mn、Mw、Mzの定義は、「高分子化学の基礎」(高分子学会編、東京化学同人、1978)等に記載されており、GPCによる分子量分布曲線から計算可能である。

【0022】

GPCの具体的な測定方法は、以下の通りである。

・装置: Waters社製GPC(ALC/GPC 150C)

・検出器: FOXBORO社製MIRAN 1A IR検出器(測定波長: 3.42μm)

10

20

30

40

50

m)

- ・カラム：昭和電工社製 A D 8 0 6 M / S (3 本)
- ・移動相溶媒：オルトジクロロベンゼン (O D C B)
- ・測定温度：1 4 0
- ・流速：1 . 0 m l / m i n
- ・注入量：0 . 2 m l
- ・試料の調製：試料は、O D C B (0 . 5 m g / m L の B H T を含む) を用いて 1 m g / m L の溶液を調製し、1 4 0 で約 1 時間を要して溶解させる。

G P C の測定で得られた保持容量から分子量への換算は、予め作成しておいた標準ポリスチレン (P S) による検量線を用いて行う。使用する標準ポリスチレンは、東ソー社製の以下の銘柄である。

F 3 8 0、F 2 8 8、F 1 2 8、F 8 0、F 4 0、F 2 0、F 1 0、F 4、F 1、A 5 0 0 0、A 2 5 0 0、A 1 0 0 0

各々が 0 . 5 m g / m L となるように O D C B (0 . 5 m g / m L の B H T を含む) に溶解した溶液を 0 . 2 m L 注入して、較正曲線を作成する。較正曲線は、最小二乗法で近似して得られる三次式を用いる。

なお、分子量への換算に使用する粘度式 [] = K × M は、以下の数値を用いる。

P S : K = 1 . 3 8 × 1 0 ⁻⁴、 = 0 . 7

P P : K = 1 . 0 3 × 1 0 ⁻⁴、 = 0 . 7 8

【 0 0 2 3 】

M_w / M_n および M_z / M_w を上記範囲にするには、重合の温度や重合の圧力条件を変える方法、または、一般的な手法としては、水素等の連鎖移動剤を重合時に添加する方法により、容易に調整を行なうことができる。触媒を 2 種以上使用し、その量比を変える方法によっても調整することができる。

【 0 0 2 4 】

(3) 特性 (i i i) : 熔融張力 (M T)

長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂 (X) は、下記式 (1) を満たし、好ましくは下記式 (1) ' を満たし、より好ましくは下記式 (1) " を満たす。

式 (1)

$\log (M T) - 0 . 9 \times \log (M F R) + 0 . 7$ または $M T \geq 1 5$

式 (1) '

$\log (M T) - 0 . 9 \times \log (M F R) + 0 . 9$ または $M T \geq 1 5$

式 (1) "

$\log (M T) - 0 . 9 \times \log (M F R) + 1 . 1$ または $M T \geq 1 5$

【 0 0 2 5 】

ここで M T は、(株)東洋精機製作所製キャピログラフ 1 B を用いて、キャピラリー：直径 2 . 0 m m、長さ 4 0 m m、シリンダー径：9 . 5 5 m m、シリンダー押出速度：2 0 m m / 分、引き取り速度：4 . 0 m / 分、温度：2 3 0 の条件で、測定したときの熔融張力を表し、単位はグラムである。ただし、試料の M T が極めて高い場合には、引き取り速度 4 . 0 m / 分では、樹脂が破断してしまう場合があり、このような場合には、引き取り速度を 0 . 1 m / 分ずつ下げ、引き取りのできる最高の速度における張力を M T とする。また、M F R の測定条件、単位は、前述の通りである。

一般に、ポリプロピレン樹脂の M T は、M F R と相関を有していることから、M F R との関係式によって記述される場合があり、この規定は、長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂 (X) が充分な熔融張力を有することの指標である。

【 0 0 2 6 】

長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂 (X) は、上記式を満たせば、十分に熔融張力の高い樹脂といえ、二軸延伸工程において、熔融張力が保持されるため、T D 延伸にお

10

20

30

40

50

いて、160以上の延伸温度においても半溶融膜が破膜することなく、また半溶融膜に均一に応力が伝搬するために、フィルムの厚みは均一になる。

【0027】

MTの上限値については、これを特に定める必要はないが、MTが40gを超えるような場合には、上記測定方法では、引き取り速度が著しく遅くなり、測定が困難となる。このような場合は、樹脂の延展性も低下しているものと考えられるため、好ましくは40g以下、より好ましくは35g以下、さらに好ましくは30g以下である。

【0028】

上記式を満たすためには、ポリプロピレン樹脂(X)の長鎖分岐の量を増大させて、溶融張力を高くすればよい。触媒の選択、触媒を2種以上使用する場合の組み合わせ、および量比、ならびに予備重合条件を制御して長鎖分岐を多く導入することにより可能となる。

10

【0029】

(4)特性(iv):分岐指数 g'

長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂(X)が長鎖分岐構造を有することの直接的な指標として、分岐指数 g' を挙げることができる。

長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂(X)の光散乱によって求めた絶対分子量 M_{abs} が100万における分岐指数 g' は、0.30以上1.00未満、好ましくは0.55以上0.98以下、より好ましくは0.75以上0.96以下、さらに好ましくは0.78以上0.95以下である。 g' が0.30未満であると、二軸延伸中に破膜するおそれがある。一方、 g' が1.00である場合には、これは分岐が存在しないことを意味し、半溶融膜が破膜するおそれがある。

20

g' は、長鎖分岐構造を有するポリマーの固有粘度 $[\eta]_{br}$ と同じ分子量を有する線状ポリマーの固有粘度 $[\eta]_{lin}$ の比、すなわち、 $[\eta]_{br}/[\eta]_{lin}$ によって与えられ、長鎖分岐構造が存在すると、1よりも小さな値をとる。

定義は、例えば「Developments in Polymer Characterization-4」(J.V. Dawkins ed. Applied Science Publishers, 1983)に、記載されており、当業者にとって公知の指標である。

g' は、例えば、下記に記すような光散乱計と粘度計を検出器に備えたGPCを使用することによって、絶対分子量 M_{abs} の関数として得ることができる。

30

【0030】

長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂(X)は、櫛型鎖構造を有することが好ましい。

【0031】

具体的な g' の測定方法は、以下の通りである。

示差屈折計(RI)および粘度検出器(Viscometer)を装備したGPC装置として、Waters社製のAlliance GPCV2000を用いる。また、光散乱検出器として、多角度レーザー光散乱検出器(MALLS)Wyatt Technology社のDAWN-Eを用いる。検出器は、MALLS、RI、Viscometerの順で接続する。移動相溶媒は、1,2,4-トリクロロベンゼン(BASFジャパン社製酸化防止剤Irganox 1076を0.5mg/mLの濃度で添加)である。

40

流量は1mL/分で、カラムは、東ソー社製GMHHR-H(S)HTを2本連結して用いる。カラム、試料注入部および各検出器の温度は、140である。試料濃度は1mg/mLとし、注入量(サンプルループ容量)は0.2175mLである。

MALLSから得られる絶対分子量(M_{abs})、二乗平均慣性半径(R_g)およびViscometerから得られる固有粘度 $[\eta]$ を求めるにあたっては、MALLS付属のデータ処理ソフトASTRA(version 4.73.04)を利用し、以下の文献を参考にして計算を行う。

参考文献：

50

- ・ 「Developments in Polymer Characterization-4」(J.V. Dawkins ed. Applied Science Publishers, 1983. Chapter1.)
- ・ Polymer, 45, 6495-6505(2004)
- ・ Macromolecules, 33, 2424-2436(2000)
- ・ Macromolecules, 33, 6945-6952(2000)

【0032】

分岐指数 g' は、サンプルを上記 *Viscometer* で測定して得られる固有粘度 ($[\eta]_{br}$) と、別途、線状ポリマーを測定して得られる固有粘度 ($[\eta]_{lin}$) との比 ($[\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$) として算出する。

ポリマー分子に長鎖分岐構造が導入されると、同じ分子量の線状ポリマー分子と比較して慣性半径が小さくなる。慣性半径が小さくなると、固有粘度が小さくなることから、長鎖分岐構造が導入されるに従い、同じ分子量の線状ポリマーの固有粘度 ($[\eta]_{lin}$) に対する分岐状ポリマーの固有粘度 ($[\eta]_{br}$) の比 ($[\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$) は、小さくなっていく。

したがって、分岐指数 g' ($[\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$) が 1 より小さい値になる場合には、長鎖分岐構造を有することを意味する。

ここで、 $[\eta]_{lin}$ を得るための線状ポリマーとしては、市販のホモポリプロピレン (日本ポリプロ社製ノバテック PP (登録商標) グレード名: FY6) を用いる。線状ポリマーの $[\eta]_{lin}$ の対数は分子量の対数と線形の間があることは、Mark-Houwink-Sakurada 式として公知であるから、 $[\eta]_{lin}$ は、低分子量側や高分子量側に適宜外挿して数値を得ることができる。

【0033】

分岐指数 g' を上記範囲にするには、長鎖分岐を多く導入することにより達成され、触媒の選択やその組み合わせ、およびその量比、ならびに予備重合条件を制御して重合することで可能となる。

【0034】

(5) 特性 (ν): ^{13}C -NMR によるプロピレン単位 3 連鎖の mm 分率

長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂 (X) の ^{13}C -NMR によるプロピレン単位 3 連鎖の mm 分率は、95% 以上、好ましくは 96% 以上、より好ましくは 97% 以上である。

mm 分率は、ポリマー鎖中、頭-尾結合からなる任意のプロピレン単位 3 連鎖中、各プロピレン単位中のメチル分岐の方向が同一であるプロピレン単位 3 連鎖の割合であり、上限は 100% である。mm 分率は、ポリプロピレン分子鎖中のメチル基の立体構造がアイソタクチックに制御されていることの指標であり、高いほど、高度にアイソタクチックに制御されていることを意味する。mm 分率がこの下限以上であると、フィルムを高剛性化することができる。

【0035】

なお、 ^{13}C -NMR によるプロピレン単位 3 連鎖の mm 分率の測定方法は、以下の通りである。

試料 375 mg を NMR サンプル管 (10) 中で重水素化 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン 2.5 ml に完全に溶解させた後、125 においてプロトン完全デカップリング法で測定する。ケミカルシフトは、重水素化 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの 3 本のピークの中央のピークを 74.2 ppm に設定する。他の炭素ピークのケミカルシフトはこれを基準とする。

- ・ フリップ角: 90 度
- ・ パルス間隔: 10 秒
- ・ 共鳴周波数: 100 MHz 以上
- ・ 積算回数: 10, 000 回以上
- ・ 観測域: -20 ppm から 179 ppm
- ・ データポイント数: 32, 768

【0036】

mm分率の解析は、前記の条件により測定された¹³C-NMRスペクトルを用いて行う。スペクトルの帰属は、Macromolecules, (1975年)8巻, 687頁やPolymer, 30巻 1350頁(1989年)を参考に行う。

なお、mm分率決定のより具体的な方法は、特開2009-275207号公報の段落[0053]~[0065]に詳細に記載されており、本発明においても、この方法に従って行うものとする。

【0037】

mm分率を上記範囲にするには、高結晶性の重合体を達成する重合触媒により可能であり、メタロセン触媒を使用して重合することが好ましい。

10

【0038】

(6)特性(vi):ゲルの個数

長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂(X)は、厚み25μmの無延伸フィルムとした場合に、長径0.5mm以上のゲルの個数が10個/m²以下である。好ましくは厚み25μmの無延伸フィルムとした場合に、長径0.5mm以上のゲルの個数が10個/m²以下、長径0.2mm以上0.5mm未満のゲルの個数が50個/m²以下である。より好ましくは、厚み25μmの無延伸フィルムとした場合に、長径0.5mm以上のゲルの個数が10個/m²以下、長径0.2mm以上0.5mm未満のゲルの個数が50個/m²以下、長径0.1mm以上0.2mm未満のゲルの個数が100個/m²以下である。ゲルの個数がこの範囲内であると、二軸延伸工程において、延伸中にゲル部分に生じるクラックを抑制でき、延伸性が向上する。

20

なお、無延伸フィルムは、慣用のフィルム成形装置で作製することができる。例えば、試料を、Tダイを取り付けた慣用の押出機に投入し、適当な条件下に押し出し加工を行い、慣用のフィルム引取機で引き取ることにより作製することができる。作製した無延伸フィルムのゲルの個数は、慣用の欠点検出器によりカウントすることができる。ゲルの個数のカウントは、引取機と巻き取り機の間、フィルムの中央部で行うのが便利である。検査幅、検査長及び検査回数を適宜設定し、サイズ区分毎に得られた値の平均値を単位面積換算して算出することが推奨される。詳細は下記の実施例において説明する。

【0039】

(7)長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂(X)のその他の特性

30

長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂(X)の、付加的特徴として、歪み速度0.1s⁻¹での伸長粘度の測定における歪硬化度(max(0.1))は、好ましくは6.0以上、より好ましくは8.0以上である。

歪硬化度(max(0.1))は、熔融時強度を表す指標であり、この値が大きいと、熔融張力が向上する効果がある。その結果、例えば二軸延伸工程においても、TD延伸工程での加熱延伸においても熔融張力が保持されるため、半熔融膜に均一に応力が伝搬するため、フィルム厚みの不均一現象が抑制され、さらに分子鎖が均一に延伸されるために分子鎖配向が励起され、二軸延伸フィルムの剛性が向上する。さらに、歪硬化度が6.0以上であると、十分な薄膜成膜安定性が発現する。

【0040】

40

max(0.1)の算出方法を、以下に記す。

温度180、歪み速度=0.1s⁻¹の場合の伸長粘度を、横軸に時間t(秒)、縦軸に伸長粘度E(Pa・秒)を両対数グラフでプロットする。その両対数グラフ上で歪み硬化を起こす直前の粘度を直線で近似する。

具体的には、まず、伸長粘度を時間に対してプロットした際の各々の時刻での傾きを求めるが、それに当っては、伸長粘度の測定データは離散的であることを考慮し、種々の平均法を利用する。たとえば隣接データの傾きをそれぞれ求め、周囲数点の移動平均をとる方法等が挙げられる。

伸長粘度は、低歪み量の領域では、単純増加関数となり、次第に一定値に漸近し、歪み硬化がなければ十分な時間経過後にトルートン粘度に一致するが、歪み硬化のある場合に

50

は、一般的に歪み量（＝歪み速度×時間）1程度から、伸長粘度が時間と共に増大を始める。すなわち、上記傾きは、低歪み領域では時間と共に減少傾向があるが、歪み量1程度から逆に増加傾向となり、伸長粘度を時間に対してプロットした際の曲線上に、変曲点が存在する。そこで歪み量が0.1～2.5程度の範囲で、上記で求めた各々の時刻の傾きが最小値をとる点を求めて、その点で接線を引き、直線を歪み量が4.0となるまで外挿する。歪み量4.0となるまでの伸長粘度 E の最大値（ max ）を求め、また、その時間までの上記近似直線上の粘度を lin とする。 max / lin を、 $max(0.1)$ とする。

【0041】

長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂（X）の、付加的特徴として、融点が高いことが好ましい。具体的には、示差走査熱量測定（DSC）によって得られた融点は、好ましくは145以上、より好ましくは150以上である。融点が上記範囲にあると、製品の耐熱性が向上する。融点の上限は、特に定めはないが、通常170である。

なお、融点は、示差走査熱量測定（DSC）によって求められ、一旦200まで温度を上げて熱履歴を消去した後、10/分の降温速度で40まで温度を降下させ、再び昇温速度10/分にて測定した際の、吸熱ピークトップの温度とする。

【0042】

ポリプロピレン樹脂（X）は、上述した特性を満足する限り、ホモポリプロピレンでも少量のエチレンや1-ブテン、1-ヘキセン等の α -オレフィンその他のコモノマーを含むプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体であってもよい。

【0043】

（8）長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂（X）の製造方法

長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂（X）は、上述した特性を満足する限り、特に製造方法を限定するものではないが、好ましい製造方法は、メタロセン触媒の組み合わせを利用したマクロマー共重合法を用いる方法である。メタロセン触媒の組み合わせを利用したマクロマー共重合法の例としては、例えば、特開2009-57542号公報に開示される方法が挙げられる。

この方法は、プロピレンマクロマーを生成する能力を有する特定の構造の触媒成分と、プロピレンマクロマーとプロピレンとを共重合する能力を有する特定の構造の触媒成分とを組み合わせた触媒を用いて、長鎖分岐構造を有する櫛形構造のポリプロピレン樹脂を製造することが可能な方法である。この方法によれば、バルク重合法や気相重合法といった工業的に有効な方法で、特に実用的な重合温度や重合圧力の条件下での単段重合で、しかも、分子量調整剤である水素を用いて、目的とする物性を有する長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂の製造が可能である。

【0044】

2. ポリプロピレン樹脂（Y）

本発明のポリプロピレン樹脂組成物においては、上記の長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂（X）とともに、ポリプロピレン樹脂（Y）を使用することを特徴とする。

【0045】

ポリプロピレン樹脂（Y）のMFRは、0.1～10g/10分以下、好ましくは0.5～5g/10分、より好ましくは1～4g/10分である。この下限以上であると、良好な流動性となり、二軸延伸成形時の押出不良を低減することができる。一方、上限以下であると、ポリプロピレン樹脂（Y）へのポリプロピレン樹脂（X）の分散性が高まるため、フィルムの外観が優れる。

なお、MFRは、ISO 1133：1997に準拠して測定したものである。

ポリプロピレン樹脂（Y）のMFRは、重合温度や重合圧力の条件を変えるか、または、水素等の連鎖移動剤を重合時に添加する方法により、容易に調整される。

【0046】

ポリプロピレン樹脂（Y）の、付加的特徴として、分岐指数 g' は1.0であることが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0047】

ポリプロピレン樹脂(Y)は、プロピレンの単独重合体であってもよいし、プロピレンとエチレン及びノ又は炭素数4~20の α -オレフィンとの共重合体であってもよい。高剛性の観点から、プロピレン単独重合体であることが好ましい。

【0048】

ポリプロピレン樹脂(Y)は、上述した特性を満足する限り、特に製造方法を限定するものではないが、好ましい製造方法は、プロピレン及び任意のコモノマーをチーグラール・ナッタ触媒で重合する方法である。

チーグラール・ナッタ触媒は、たとえば「ポリプロピレンハンドブック」エドワード・P・ムーアJr. 編著、保田哲男・佐久間暢翻訳監修、工業調査会(1998)の2.3.1節(20~57ページ)に概説されているような触媒系のことであり、例えば、三塩化チタンとハロゲン化有機アルミニウムからなる三塩化チタニウム系触媒や、塩化マグネシウム、ハロゲン化チタン、電子供与性化合物を必須として含有する固体触媒成分と有機アルミニウムと有機珪素化合物からなるマグネシウム担持系触媒や、固体触媒成分を有機アルミニウム及び有機珪素化合物を接触させて形成した有機珪素処理固体触媒成分に、有機アルミニウム化合物成分を組み合わせた触媒のことを指す。

10

【0049】

ポリプロピレン樹脂(Y)の製造方法については、特に制限はなく、従来公知のスラリ重合法、バルク重合法、気相重合法等のいずれでも製造可能であり、また、範囲内であれば、多段重合法を利用して、プロピレン単独重合体及びプロピレンランダム共重合体を製造することも可能である

20

【0050】

3. ポリプロピレン樹脂(X)とポリプロピレン樹脂(Y)との割合

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物における上記ポリプロピレン樹脂(X)と上記ポリプロピレン樹脂(Y)との割合は、(X)と(Y)の合計100重量%基準で、ポリプロピレン樹脂(X)5~50重量%、ポリプロピレン樹脂(Y)50~95重量%である。好ましくはポリプロピレン樹脂(X)7~45重量%、ポリプロピレン樹脂(Y)55~93重量%、より好ましくはポリプロピレン樹脂(X)10~40重量%、ポリプロピレン樹脂(Y)60~90重量%である。

上記の範囲とすることで、薄膜成膜安定性効果が得られることにより二軸延伸薄膜フィルムを安定的に成膜することができ、剛性を維持することができる。

30

【0051】

4. 添加剤

本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、必要に応じて、上記ポリプロピレン樹脂(X)とポリプロピレン樹脂(Y)以外の、下記各種成分を含んでいてもよい。

【0052】

本発明で用いるポリプロピレン樹脂組成物には、酸化防止剤などの添加剤を加えることができる。具体的には、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(BASFジャパン社製、商品名「IRGANOX 1010」、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3,5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート(BASFジャパン社製、商品名「IRGANOX 1076」)等のフェノール系安定剤、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等のホスファイト系安定剤、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル等の滑剤、炭素原子数8~22の脂肪酸のグリセリンエステル、ソルビタン酸エステル、ポリエチレングリコールエステル等の帯電防止剤、シリカ、炭酸カルシウム、タルク等のブロッキング防止剤などを添加してもよい。

40

【0053】

また、本発明で用いるポリプロピレン樹脂組成物には、紫外線吸収剤を加えることができる。紫外線吸収剤としては、紫外線波長領域に吸収帯を持つ化合物であり、トリアゾー

50

ル系、ベンゾフェノン系、サリシレート系、シアノアクリレート系、ニッケルキレート系、無機微粒子系等の化合物を用いることができる。

トリアゾール系の化合物では、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール (商品名 : スミソープ 200、Tinuvin P)、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - t - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール (商品名 : スミソープ 340、Tinuvin 399)、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジ - t - ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール (商品名 : スミソープ 320、Tinuvin 320)、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジ - t - アミルフェニル) ベンゾトリアゾール (商品名 : スミソープ 350、Tinuvin 328)、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' - t - ブチル - 5' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール (商品名 : スミソープ 300、Tinuvin 326) 等を例示することができる。ベンゾフェノン系の化合物では、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン (商品名 : スミソープ 110)、2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン (商品名 : スミソープ 130) 等を例示することができる。サリシレート系の化合物では、4 - t - ブチルフェニルサリシレート (商品名 : シーソープ 202) 等を例示することができる。シアノアクリレート系の化合物では、エチル (3 , 3 - ジフェニル) シアノアクリレート (商品名 : シーソープ 501) 等を例示することができる。ニッケルキレート系の化合物では、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル (商品名 : アンチゲン N B C) 等を例示することができる。無機微粒子系の化合物では、 TiO_2 、 ZnO_2 、 CeO_2 等を例示することができる。

この中でも、トリアゾール系の化合物が好ましい。

【 0054 】

また、本発明で用いるポリプロピレン樹脂組成物には、光安定剤を加えることができる。光安定剤は、ヒンダードアミン系の化合物を用いることが一般的であり、HALS と呼ばれる。HALS は、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン骨格を持ち、紫外線を吸収することはできないが、多種多様な機能により光劣化を抑制する。主な機能は、ラジカルの捕捉、ヒドロキシパーオキシド化合物の分解、ヒドロキシパーオキシドの分解を加速する重金属の捕捉、の三つと言われている。

HALS として、セバケート型の化合物では、ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート (商品名 : アデカスタブ LA - 77、サノール LS - 770)、ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート (商品名 : サノール LS - 765) 等を例示することができる。ブタンテトラカルボキシレート型の化合物では、テトラキス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート (商品名 : アデカスタブ LA - 57)、テトラキス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート (商品名 : アデカスタブ LA - 52)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸と 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジノール及びトリデシリアルコールとの縮合物 (商品名 : アデカスタブ LA - 67)、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸と 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジノール及びトリデシリアルコールとの縮合物 (商品名 : アデカスタブ LA - 62) 等を例示することができる。コハク酸ポリエステル型の化合物では、コハク酸と 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンとの縮合重合体等を例示することができる。トリアジン型の化合物では、N, N' - ビス (3 - アミノプロピル) エチレンジアミン・2, 4 - ビス { N - ブチル - N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) アミノ } - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン縮合物 (商品名 : Chimasorb 199)、ポリ { 6 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) アミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル } { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ } ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ } (商品名 : Chimasorb 944)、ポリ (6 - モルホリノ - s - トリアジン - 2, 4 - ジイル) { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ } ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ } (商品名 : C

himasorb3346)等を例示することができる。

【0055】

これらの添加剤の使用量は、特に制限はないが、ポリプロピレン樹脂(X)とポリプロピレン樹脂(Y)との合計100重量部に対して、0.01~5重量部程度である。

【0056】

5. ポリプロピレン樹脂組成物の製造方法

ポリプロピレン樹脂組成物の製造方法としては、パウダー状もしくはペレット状のポリプロピレン樹脂(X)、ポリプロピレン樹脂(Y)および必要に応じて添加する添加剤をドライブレンド、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサー等で混合する方法やさらに単軸押出機、二軸押出機等で熔融混練する方法を挙げることができる。

【0057】

II. コンデンサー用フィルム

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、コンデンサー用フィルムとして好適に用いることができる。本発明のコンデンサー用フィルムは前記ポリプロピレン樹脂組成物を基材とするものである。

1. 二軸延伸フィルム

本発明のコンデンサー用フィルムには、前記ポリプロピレン樹脂組成物を基材とする層が二軸延伸されている二軸延伸フィルムが用いられる。

二軸延伸フィルムのフィルム厚みは、好ましくは10 μ m以下、より好ましくは8 μ m以下、さらに好ましくは1~8 μ mである。

二軸延伸の方向は、フィルムの流れ方向(MD方向)とフィルムの幅方向(TD方向)であることが好ましい。

延伸倍率は、MD方向に3~7.5倍、TD方向に7~12倍であることが好ましい。延伸倍率がMD方向で3倍以上、TD方向で7倍以上であると、フィルムの剛性が大きくなる。

【0058】

2. 金属化フィルム

本発明のコンデンサー用フィルムは、フィルムの片面又は両面が金属化されていてもよい。すなわち二軸延伸フィルムの片面又は両面の表面に金属膜を設けられた金属化フィルムであってもよい。金属膜となる金属としては、例えば、アルミニウム、ニッケル、銅、金、銀、クロム、亜鉛等が挙げられる。金属膜の厚みは、フィルムコンデンサーの電気特性を有するために、好ましくは20~100nmである。

【0059】

3. コンデンサー用フィルムの製造方法

本発明のコンデンサー用フィルムは、例えば、前記ポリプロピレン樹脂組成物を基材とする未延伸シートを得、前記未延伸シートを二軸延伸することにより製造することができる。延伸方式は、逐次方式、同時方式のいずれでも良い。

【0060】

未延伸シートの製造には、公知のフィルムまたはシート成形方法を用いることができる。具体的な例としては、押出機により原料を可塑化し、Tダイから熔融押出した樹脂をエアナイフと冷却ロールを用いて冷却固化させるキャスト成形法、2本以上の冷却ロールでニップして冷却固化させるシート成形、あるいは、環状ダイから熔融押出した樹脂を空冷もしくは水冷により冷却固化するインフレーション成形等が挙げられる。

【0061】

二軸延伸の方法は、公知の方法を用いることができ、例えば、チューブラー延伸法、テント延伸法、パンタグラフ式バッチ延伸法などが挙げられる。

延伸倍率はMD方向に3~7.5倍、TD方向に7~12倍に延伸するのが好適である。延伸倍率がMD方向で3倍以上、TD方向で7倍以上であると、フィルムの剛性が大きくなり、また延伸倍率がMD方向で7.5倍以下、TD方向で12倍以下であると、破膜の発生を抑えられ、薄膜フィルムを得ることができる。

10

20

30

40

50

【0062】

また、MD方向およびTD方向への延伸は、プロピレン樹脂組成物の配向を抑制する温度、一般には、高温に設定して行われる。かかる延伸温度は製膜機械の特性によって異なる。

例えば、MD方向の延伸温度は、好ましくは90 ~ 150、より好ましくは100 ~ 140である。延伸温度が下限以上であると、熱収縮率が小さくなり、延伸フィルムとすることが容易となり、また、上限以下であると、MDシートがロールに粘着するという問題を起こしにくい。

一方、例えば、TD方向の延伸温度は、好ましくは140 ~ 180、より好ましくは150 ~ 170である。延伸温度が下限以上であると、熱収縮率が小さくなり、また、上限以下であると、フィルムの破膜が発生せずに、薄膜フィルムを得ることが容易となる。

10

【0063】

また、TD延伸後にテンターの幅を狭めるリラックス処理を施してもよい。TDリラックス率(狭めた幅/テンターの幅×100)は0~8%が好ましく、0~3%がより好ましい。TDリラックス率が8%より大きいとTD方向の配向が小さくなりすぎるため、結果として、MD方向の熱収縮率が大きくなる恐れがある。

【0064】

フィルムを金属化する方法は、特に限定されないが、例えば、フィルムの片面又は両面に、アルミニウムを蒸着して金属膜を設ける方法が好ましく用いられる。この時、アルミニウムと同時あるいは逐次に、例えば、ニッケル、銅、金、銀、クロム、亜鉛などの金属を蒸着することもできる。また、金属膜上にオイルなどで保護層を設けることもできる。

20

必要に応じて金属膜を形成前、金属蒸着性等を向上させるために、フィルムを表面処理することができる。表面処理の方法としては、特に限定されないが、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、酸処理等が例示できる。連続処理が可能であり、このフィルムの製造過程の巻取り工程前に容易に実施できるコロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理が好ましい。

また、必要に応じて金属膜を形成後、金属化フィルムを特定の温度でエージング処理を行ったり、熱処理を行ったりすることができる。

【0065】

30

二軸延伸フィルムは、さらに使用目的に応じて、他の層を有していてもよく、ポリプロピレン樹脂組成物を基材とする層の表面に他の樹脂層を一層以上積層してもよい。他の層を設ける場合には、積層数に見合う押出機を用いてTダイ法又はインフレーション法等で共押出する方法、本発明のフィルムと他の層を、ドライラミネート法、ウェットラミネート法などで積層する方法、本発明のフィルムに他の層を押し出しコーティングする方法、他の層に本発明のフィルムを押し出しコーティングする方法、これらの方法の組み合わせなどが挙げられる。

【0066】

4. コンデンサー用フィルムの用途

本発明のコンデンサー用フィルムは、コンデンサー、特に、フィルムコンデンサー用として用いることができる。このようなコンデンサー(フィルムコンデンサー)は、車両用、家電用(テレビや冷蔵庫等)、自動車用(ハイブリットカー、パワーウィンドウ、ワイパー等)等用途に好適に用いることができる。

40

【実施例】

【0067】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

実施例、比較例で用いた評価方法及び使用樹脂は、以下の通りである。

【0068】

1. 評価方法

50

(1) メルトフローレート (MFR)

ISO 1133:1997 Conditions Mに準拠して測定した。単位はg/10分である。

(2) 分子量分布 (Mw/MnおよびMz/Mn)

前述した方法に従って、GPCの測定により求めた。

【0069】

(3) 熔融張力 (MT)

東洋精機製作所製キャピログラフ1Bを用いて、以下の条件で測定した。

- ・キャピラリー：直径2.0mm、長さ40mm
- ・シリンダー径：9.55mm
- ・シリンダー押出速度：20mm/分
- ・引き取り速度：4.0m/分
- ・温度：230

MTが極めて高い場合には、引き取り速度4.0m/分では、樹脂が破断してしまう場合があり、このような場合には、引取り速度を0.1m/分ずつ下げ、引き取りのできる最高の速度における張力をMTとする。単位はグラム(g)である。

【0070】

(4) 分岐指数 (g')

前述した方法に従って、示差屈折計(RI)、粘度検出器(Viscometer)、多角度レーザー光散乱検出器(MALLS)を検出器として備えたGPCによって求めた。

(5) mm分率

前述した方法に従って、日本電子社製、GSX-400、FT-NMRを用い、特開2009-275207号公報の段落[0053]~[0065]に記載の方法で測定した。単位は%である。

【0071】

(6) ゲルの個数

クリエイトプラスチック社製CF-350型フィルム成形装置で厚み25μmのフィルムを作製し、そのフィルムのゲルの個数を長瀬産業社製CCD式欠点検出器(SCANTEC7000)によりカウントした。以下にその詳細を示す。

フルフライトメタリング型スクリーを有し、先端に幅350mmのストレートマニホールド型Tダイ(350型フィルムダイ)を取り付けたCR45-25型押出機(口径40mm、L/D=25)に試料を投入する。押出機の設定条件は、表1に示す条件から試料のMFRに応じて選択した。スクリー回転数は55rpmとした。Tダイから出た熔融樹脂は冷却ロール温度を40に設定したダブルチルロール型フィルム引取機(CR-400型)で引き取り無延伸フィルムとした。

ゲルの個数のカウントは上記の欠点検出器を用い、引取機と巻き取り機の間、フィルムの中央部で行った。その検査幅及び検査長はそれぞれ10mm幅、5m長(検査面積0.05m²)、検査回数は600回とし、サイズ区分毎に得られた値の平均値を単位面積換算して算出した。

【0072】

10

20

30

40

【表 1】

ポリプロピレン樹脂の MFR(g/10分)	成形条件 No.	押出機条件							欠点検出器条件						
		設定温度(°C)							変換パラメータ		検査幅 (mm)	検査回数 (回)	分解能		
		C1	C2	C3	AD	D1	D2	D3	冷却ロール	黒欠点			X	Y	
2.0未満	(1)	240	270	300	300	300	300	300	40	1.0	1.0	10	600	35	35
2.0以上5.0未満	(2)	220	250	280	280	280	280	280	40	1.0	1.0	10	600	35	35
5.0以上	(3)	205	210	230	235	240	240	240	30	1.0	1.0	10	600	35	45

10

20

30

40

【0073】

(7) 歪硬化度 (max)

伸長粘度の測定を、以下の条件で行った。

- ・装置：Rheometrics社製Ares
- ・治具：ティーエーインストルメント社製Extentional Viscosity Fixture
- ・測定温度：180
- ・歪み速度：0.1/sec

50

・試験片の作成：プレス成形して18mm×10mm、厚さ0.7mm、のシートを作成する。

max(0.1)の算出方法の詳細は、前述した通りである。

【0074】

(8) 融点

示差操作熱量計(DSC)を用い、一旦200まで温度を上げて熱履歴を消去した後、10/分の降温速度で40まで温度を降下させ、再び昇温速度10/分にて測定した際の、吸熱ピークトップの温度を融点とした。単位はである。

【0075】

(9) HAZE (ヘイズ)

フィルムのHAZEを、JIS K7105に準拠して測定した。ヘイズの値(単位：%)が小さいほど透明性がよい。

(10) ヤング率

剛性の指標として、JIS K7127-1989に準拠し、下記条件にてフィルム流れ方向(MD方向)、フィルムの幅方向(TD方向)についての引張弾性率(ヤング率)を測定した。

サンプル形状：短冊

サンプル長さ：150mm

サンプル幅：15mm

チャック間距離：100mm

クロスヘッド速度：1mm/min

【0076】

2. 使用材料

(1) 長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂(X)

下記の製造例1、2で製造した重合体(X-1)、重合体(X-2)を用いた。

【0077】

[製造例1(X-1の製造)]

(i) イオン交換性層状珪酸塩の化学処理

セパラブルフラスコ中で蒸留水2,264gに9.6%硫酸(668g)を加えその後、層状珪酸塩としてモンモリロナイト(水沢化学社製ベンクレイSL：平均粒径19μm)400gを加えた。このスラリーを90で210分加熱した。この反応スラリーに蒸留水4,000gを加えた後にろ過したところ、ケーキ状固体810gを得た。

次に、セパラブルフラスコ中に、硫酸リチウム432g、蒸留水1,924gを加え硫酸リチウム水溶液としたところへ、上記ケーキ状固体を全量投入した。このスラリーを室温で120分反応させた。このスラリーに蒸留水4Lを加えた後にろ過し、更に蒸留水でpH5~6まで洗浄し、ろ過を行ったところ、ケーキ状固体760gを得た。

得られた固体を窒素気流下100で一昼夜予備乾燥後、53μm以上の粗大粒子を除去し、更に200、2時間、減圧乾燥することにより、化学処理スメクタイト220gを得た。

この化学処理スメクタイトの組成は、Al：6.45重量%、Si：38.30重量%、Mg：0.98重量%、Fe：1.88重量%、Li：0.16重量%であり、Al/Si=0.175[mol/mol]であった。

【0078】

(ii) 触媒調製及び予備重合

3つ口フラスコ(容積1L)中に、(i)で得られた化学処理スメクタイト20gを入れ、ヘプタン(132mL)を加えてスラリーとし、これにトリイソブチルアルミニウム50mmol(濃度143mg/mLのヘプタン溶液)を加えて1時間攪拌後、ヘプタンで残液率が1/100になるまで洗浄し、全容量を100mLとなるようにヘプタンを加えた。

また、別のフラスコ(容積200mL)中で、rac-ジクロロ[1,1'-ジメチル

10

20

30

40

50

シリレンビス〔2-(5-メチル-2-フリル)-4-(4-*i*-プロピルフェニル)インデニル〕ハフニウム(210 μmol)をトルエン(42 mL)に溶解し、溶液1を得た。

更に、別のフラスコ(容積200 mL)中で、*rac*-ジクロロ〔1,1'-ジメチルシリレンビス〔2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル〕〕ハフニウム(90 μmol)をトルエン(18 mL)に溶解し、溶液2を得た。

先ほどの化学処理スメクタイトが入った1 Lフラスコにトリイソブチルアルミニウム0.84 mmol(濃度143 mg/mLのヘプタン溶液)を加えた後、溶液1を加えて20分間室温で攪拌した。その後、更にトリイソブチルアルミニウム0.36 mmol(濃度143 mg/mLのヘプタン溶液)を加えた後、溶液2を加えて、1時間室温で攪拌した。

10

その後、ヘプタンを338 mL追加し、このスラリーを、1 Lオートクレーブに導入した。

【0079】

オートクレーブの内部温度を40 にしたのち、プロピレンを10 g/時の速度でフィードし、4時間40 を保ちつつ予備重合を行った。その後、プロピレンフィードを止めて、1時間残重合を行った。得られた触媒スラリーの上澄みをデカンテーションで除去した後、残った部分に、トリイソブチルアルミニウム12 mmol(濃度143 mg/mLのヘプタン溶液)を加えて5分攪拌した。

この固体を1時間減圧乾燥することにより、予備重合触媒52.8 gを得た。予備重合倍率(予備重合ポリマー量を固体触媒量で除した値)は1.64であった。以下、このものを「予備重合触媒」という。

20

【0080】

(iii) 重合

内容積200リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、十分に脱水した液化プロピレン40 kgを導入した。これに水素4.4リットル(標準状態の体積として)、トリイソブチルアルミニウム0.12 mol(濃度50 g/Lのヘプタン溶液)を加えた後、内温を70 まで昇温した。次いで、予備重合触媒を2.4 g(予備重合ポリマーを除いた重量で)、アルゴンで圧入して重合を開始させ、内部温度を70

に維持した。2時間経過後に、エタノールを100 mL圧入し、未反応のプロピレンをパージし、オートクレーブ内を窒素置換することにより重合を停止した。

30

得られたポリマーを90 窒素気流下で1時間乾燥し、パウダー状の重合体16.5 kgを得た。触媒活性は、6880(g-PP/g-cat)であった。

【0081】

(iv) ペレットの製造

(iii)で得られたパウダー状の重合体100重量部に対し、酸化防止剤としてテトラキス〔メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネ-ト〕メタン(商品名:IRGANOX 1010、BASFジャパン株式会社製)0.125重量部、及びトリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト(商品名:IRGAFOS 168、BASFジャパン株式会社製)0.125重量部を配合し、高速攪拌式混合機(商品名:ヘンシェルミキサー)を用い室温下で3分間混合した後、二軸押出機にて熔融混練して、ペレット状の重合体(X-1)を得た。

40

なお、二軸押出機には、テクノベル社製KZW-25を用い、スクリュウ回転数は400 RPM、混練温度は、ホッパー下から80、160、210、230(以降、ダイス出口まで同温度) 設定とした。

【0082】

重合体(X-1)について、MFR、¹³C-NMR、GPC、分岐指数 g' 、熔融張力MT、伸長粘度、ゲルの個数等の評価を行った。なお、ゲルの個数においては、表1に示す成形条件(1)を用いて評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0083】

50

[製造例 2 (X - 2 の製造)]

製造例 1 (i i i) において、水素を 9 . 2 リットル (標準状態の体積として)、予備重合触媒を 2 . 1 g (予備重合ポリマーを除いた重量で) で行う以外は、製造例 1 と同様に実施し、18 . 8 k g のパウダー状の重合体を得た。触媒活性は、9 0 0 0 (g - P P / g - c a t) であった。

得られたパウダー状の重合体を、製造例 1 (i v) と同様に溶融混練して、ペレット状の重合体 (X - 2) を得た。

【 0 0 8 4 】

重合体 (X - 2) について、MFR、¹³C - NMR、GPC、分岐指数 g' 、溶融張力 MT、伸長粘度、ゲルの個数等の評価を行った。なお、ゲルの個数においては、表 1 に示す成形条件 (3) を用いて評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 5 】

【表 2】

評価項目	単位	ポリプロピレン樹脂	
		X-1	X-2
MFR	g/10min	1.0	7.5
融点	°C	154	154
CXS	重量%	0.1	0.4
mm	%	98.4	98.0
Mw/Mn	—	4.2	4.6
Mz/Mw	—	3.7	4.2
Mabs が 100 万に おける分岐指数 g'	—	0.85	0.86
MT	g	23.3	5.3
log(MT)	—	1.37	0.72
$-0.9 \times \log(\text{MFR}) + 0.7$	—	0.70	-0.09
$\lambda_{\max}(0.1)$	—	12.0	13.0
ゲル(0.5mm以上)	個/m ²	0	0
ゲル(0.2mm以上0.5mm未満)	個/m ²	0	1
ゲル(0.1mm以上0.2mm未満)	個/m ²	2	3

【 0 0 8 6 】

(2) ポリプロピレン樹脂 (Y)

ポリプロピレン樹脂 (Y) として、以下のポリプロピレン (Y - 1) を用いた。

(Y - 1) : 日本ポリプロ (株) 製、商品名「ノバテック (登録商標) FL203D」、チーグラ・ナッタ触媒によるプロピレン単独重合体、MFR = 3 g / 10 分、Tm = 160、 $g' = 1.0$

【 0 0 8 7 】

[実施例 1]

1 . 樹脂組成物の製造

ポリプロピレン樹脂 (X) として (X - 1) を 2 0 重量 %、ポリプロピレン樹脂 (Y) として (Y - 1) を 8 0 重量 % となるように計量し、ヘンシェルミキサーで、3 分間攪拌混合した後、二軸押出機にて熔融混練して、ストランドダイから押し出された熔融樹脂を冷却水槽で冷却固化させながら引き取り、ストランドカッターを用いてストランドを直径約 3 mm、長さ約 2 mm に切断することで、ポリプロピレン樹脂組成物を得た。

なお、二軸押出機には、スクリー口径 2 5 mm のテクノベル社製「 K Z W - 2 5 」二軸押出機を用い、スクリー回転数は 3 0 0 r p m、混練温度は、ホッパー下から C 1 / C 2 / C 3 ~ C 7 / ヘッド / ダイス = 1 5 0 / 1 8 0 / 2 3 0 / 2 3 0 / 2 3 0 設定とした。

10

【 0 0 8 8 】

2 . 二軸延伸フィルムの成形

口径 7 5 mm の押出機が接続された、ダイス幅 2 6 5 mm、リップ開度 1 . 5 mm に調整した T ダイを用いた。ポリプロピレン樹脂組成物のペレットを押出機に投入し、2 4 0 にて熔融押出を行った。押出機の吐出量は 1 1 k g / h となるように調整した。熔融押出されたフィルムは、3 0 に温調され 3 m / m i n で回転する冷却ロールにて冷却固化され、厚み約 3 5 0 μ m の未延伸シートを得た。

次に、未延伸シートをテンター式逐次二軸延伸装置にて 1 2 0 で M D 方向に 5 倍、引き続きテンター炉内で 1 5 7 に予熱をかけた後、1 5 7 で T D 方向に 9 倍の延伸倍率で延伸し、5 % 緩和させつつ 1 5 8 で熱セットをかけて、厚み 7 μ m の二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表 3 に示す。

20

【 0 0 8 9 】

成形中は一度も破膜することなく、安定して厚み 7 μ m のフィルムを製造することができた。また、得られたフィルムは、H A Z E が 0 . 9 % と透明性に優れ、ヤング率が M D 方向で 1 6 0 0 M P a を越え、T D 方向も 3 0 0 0 M P a を越えており、良好な結果であった。

【 0 0 9 0 】

[実施例 2]

二軸延伸フィルムの成形において、押出機の吐出量を 6 k g / h とし、未延伸シートの厚みを約 2 0 0 μ m とする以外は、実施例 1 と同様の方法で、評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

30

成形中は一度も破膜することなく、安定して厚み 4 μ m のフィルムを製造することができた。また、得られたフィルムは、H A Z E が 0 . 6 % と透明性に非常に優れ、厚み 4 μ m と薄膜化してもヤング率が M D 方向で 1 6 0 0 M P a を越え、T D 方向も 3 0 0 0 M P a を越えており、良好な結果であった。

【 0 0 9 1 】

[実施例 3 ~ 4]

表 3 に示すような比率でポリプロピレン樹脂 (X) とポリプロピレン樹脂 (Y) を用いる以外は、実施例 1 と同様に、評価を行った。評価結果を表 3 に示す。いずれの評価結果も満足される結果であった。

40

【 0 0 9 2 】

[実施例 5]

ポリプロピレン樹脂 (X) として (X - 2) を用いる以外は、実施例 1 と同様に、評価を行った。評価結果を表 3 に示す。いずれの評価結果も満足される結果であった。

【 0 0 9 3 】

【表3】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ポリプロピレン樹脂 (X)	種類	X-1	X-1	X-1	X-1	X-2
	重量%	20	20	5	10	20
ポリプロピレン樹脂 (Y)	種類	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1
	重量%	80	80	95	90	80
厚さ	μm	7	4	7	7	7
HAZE	%	0.9	0.6	0.7	0.7	0.7
ヤング率(MD)	MPa	1,670	1,620	1,770	1,730	1,680
ヤング率(TD)	MPa	3,410	3,140	3,890	3,620	3,190
TD/MD	—	2.0	1.9	2.2	2.1	1.9

10

20

【産業上の利用可能性】

【0094】

本発明のポリプロピレン樹脂組成物によれば、薄くて、高剛性のコンデンサー用フィルムが得られるので、産業上極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 5/18 (2006.01) C 0 8 J 5/18 C E S

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

H 0 1 B 3 / 4 4
H 0 1 B 5 / 1 4
H 0 1 B 1 7 / 5 6
C 0 8 L 2 3 / 1 0
C 0 8 L 2 3 / 1 2
C 0 8 J 5 / 1 8