

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6529578号
(P6529578)

(45) 発行日 令和1年6月12日(2019.6.12)

(24) 登録日 令和1年5月24日(2019.5.24)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 23/10	(2006.01)	CO8L 23/10
CO8K 5/357	(2006.01)	CO8K 5/357
CO8K 5/20	(2006.01)	CO8K 5/20
CO8L 23/26	(2006.01)	CO8L 23/26
CO8L 51/06	(2006.01)	CO8L 51/06

請求項の数 9 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-511844 (P2017-511844)	(73) 特許権者	511114678
(86) (22) 出願日	平成27年9月9日(2015.9.9)		ボレアリス エーゲー
(65) 公表番号	特表2017-528565 (P2017-528565A)		オーストリア国、エー1220 ウィー
(43) 公表日	平成29年9月28日(2017.9.28)		ン、ワーグラマー シュトラッセ 17-
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/070614		19
(87) 国際公開番号	W02016/038092	(74) 代理人	100120891
(87) 国際公開日	平成28年3月17日(2016.3.17)		弁理士 林 一好
審査請求日	平成29年4月20日(2017.4.20)	(74) 代理人	100165157
(31) 優先権主張番号	14184408.4		弁理士 芝 哲央
(32) 優先日	平成26年9月11日(2014.9.11)	(74) 代理人	100126000
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 岩池 満
		(72) 発明者	ギトサス アントニス
			オーストリア国 4020 リンツ メリ
			ッハーシュトラッセ 3エー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンデンサフィルム用のポリプロピレン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) (i) 1.5 から 10 g / 10 分の範囲の ISO 1133 に従って測定されたメルトフローレート MFR 2 (230)、
(ii) 60 ppm 未満の灰含有量、
を有する 95.0 ~ 99.9 重量%のポリプロピレンホモポリマー (A) と、
b) 0.1 ~ 5.0 重量%の長鎖分岐ポリプロピレン (B) と、
c) 0 を超えて 5.0 ppm 以下のベータ核形成剤と、を含むポリプロピレン組成物を含有する二軸配向ポリプロピレンフィルムであって、前記ポリプロピレン組成物が、溶融温度 Tm が、161.0 から 170.0 の範囲であり、溶融温度 Tm が、148.0 から 160.0 の範囲である、2つの溶融ピークを示すことを特徴とするフィルムコンデンサ用二軸配向ポリプロピレンフィルム。

【請求項2】

前記組成物の結晶化温度 (Tc) が、120.0 ~ 130.0 であることを特徴とする、請求項1に記載の二軸配向ポリプロピレンフィルム。

【請求項3】

ポリプロピレンホモポリマー (A) が、96.0% から 99.5% のアイソタクチシティを有するアイソタクチックポリプロピレンである、請求項1または2に記載の二軸配向ポリプロピレンフィルム。

【請求項4】

ISO 6427に従って測定された前記プロピレンホモポリマー(A)のキシレン可溶部含有量が、0.3重量%から2.0重量%である、請求項1~3のいずれか一項に記載の二軸配向ポリプロピレンフィルム。

【請求項5】

前記長鎖分岐ポリプロピレン(B)が、

a) ISO 16790:2005に従って200 において決定された、少なくとも15 cNのF30 溶融強度と、

b) ISO 16790:2005に従って200 において決定された、少なくとも200 m/sのv30 溶融伸張性と

を有する、請求項1~4のいずれか一項に記載の二軸配向ポリプロピレンフィルム。

10

【請求項6】

前記ベータ核形成剤が、5,12-ジヒドロ-キノ[2,3-b]アクリジン-7,14-ジオン(CAS 1047-16-1)、キノ[2,3-b]アクリジン-6,7,13,14(5H,12H)-テトロン(CAS 1503-48-6)、5,6,12,13-テトラヒドロキノ[2,3-b]アクリジン-7,14-ジオン(CAS 5862-38-4)、N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミド(CAS 153250-52-3)および少なくとも7個の炭素原子を有するジカルボン酸の周期表のIIa族の金属との塩のいずれか1つまたは混合物を含む、請求項1~5のいずれか一項に記載の二軸配向ポリプロピレンフィルム。

【請求項7】

20

前記ポリプロピレン組成物が、60 ppm未満の灰含有量を有する、請求項1~6のいずれか一項に記載の二軸配向ポリプロピレンフィルム。

【請求項8】

前記フィルムが、IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation(2013年)、Vol.20(3)、937~946頁に記載のような方法および統計的処理に従って、5~6 μmの厚さを有するフィルムで測定された、少なくとも600 kV/mmの絶縁破壊電界強度を有することを特徴とする、請求項1~7いずれか一項に記載の二軸配向ポリプロピレンフィルム。

【請求項9】

30

コンデンサフィルムとしての請求項8に記載の二軸配向ポリプロピレンフィルムの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コンデンサフィルムにおいて使用するための改善された加工性および耐熱性を有するポリプロピレン組成物、ならびにこうしたポリプロピレン組成物を含むコンデンサフィルムとしての使用のためのキャストフィルムおよび二軸配向フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレンは、多くの用途において用いられ、その鎖には電界ストレス下で配向するいかなる種類の極性基もないので例えばフィルムコンデンサの分野における最適な材料である。近年、様々な種類の電気機器がインバーターを組み込んでおり、この傾向と共に、サイズがより小さく、静電容量が強化されたコンデンサに対する要求が増大している。市場からのこれらの要求のために、より薄く、機械的特性および電気的特性の両方とも改善された、二軸配向ポリプロピレン(BOPP)フィルムが、コンデンサ用途の分野において好ましく用いられる。

40

【0003】

コンデンサフィルムは、高温のような極限の状態に耐性がなければならず、高い絶縁破壊強さを有さなければならない。さらにはコンデンサフィルムは、高剛性のような良好な機械的特性および高い動作温度も有することが理解される。全コンデンサフィルム等級の

50

上位の43%、すなわち溶接、電気自動車、電車、オープン、風車、ソーラーパネルなどの電力用途については、高アイソタクチックポリプロピレン（HI PP）樹脂を用いている。均衡のとれた収縮および最適化された表面粗さを別とすれば、高アイソタクチシティに関連した主要な利点は、高結晶性に関連する、最終フィルムの高い耐熱性、熔融温度の高い開始温度および高いピーク熔融温度である。したがって、本分野における最新の取り組みは、材料の結晶性および耐熱性を改善することである。例えば、直鎖ポリプロピレンの結晶化過程を向上させることが知られている、側枝を備えた主鎖を有するポリプロピレンが、最終BOPPフィルムの熔融温度および耐熱性を増加するためにポリプロピレン樹脂に含有されていることは、特許文献1および特許文献2において記載されている。

【0004】

10

しかしながら、分岐ポリプロピレンの追加と関連した原樹脂の結晶性および融点の増加は、材料を硬くし過ぎ、典型的にはこうした樹脂から調製されるBOPPフィルムの靱性、すなわち破断伸びを減少する。これは、BOPP生成過程中の重大な不利益、例えば、BOPP生成中のフィルム破断の可能性の増加を生じさせる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】欧州特許出願公開第2701165(A1)号

【特許文献2】欧州特許出願公開第2684676(A1)号

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって、当技術分野においてはコンデンサフィルムにおいて使用するための改善されたポリプロピレン組成物を提供する必要がまだある。したがって先行技術と比較して、高耐熱性、すなわち高い熔融温度および結晶化温度ならびにBOPP生成中の改善された加工性が特色であるポリプロピレン組成物を提供することが、本発明の目的である。好ましくはこうしたポリプロピレンを含むBOPPフィルムは、改善された縁破壊強さも有する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

30

本発明は、良好な耐熱性および良好な加工性が、高純度のポリプロピレンのベータ核形成を長鎖分岐ポリプロピレンと組み合わせることによって達成され得ることの発見に基づく。

【0008】

したがって本発明は、

a) (i) 1.5 ~ 10 g / 10分の範囲のISO 1133に従って測定されたメルトフローレートMFR₂ (230)

(ii) 60 ppm未満の灰含有量

を有する95.0 ~ 99.9重量%のプロピレンホモポリマー(A)と、

b) 0.1 ~ 5.0重量%の長鎖分岐ポリプロピレン(B)と、

c) 1000 ppm以下のベータ核形成剤と

を含むポリプロピレン組成物を対象とする。

40

【0009】

上記組成物においてベータ核形成剤は、ポリプロピレンの少なくとも一部を六方晶系または擬六方晶系のベータ変態で結晶化させることによって達成される、組成物の靱性を増加するために作用し、一方で長鎖分岐ポリプロピレン(B)は、増加した組成物の結晶化温度および熔融温度の要因である。こうしたポリプロピレン組成物は、より優れた加工性および驚いたことに改善された絶縁破壊強さも備えたそれから作成されたBOPPフィルムを提供することが分かっている。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 1 0 】

【図 1】延伸過程から得られる応力ひずみ曲線を示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

以下において本発明はより詳細に記載される。

【 0 0 1 2 】

本発明によるポリプロピレン組成物は、99.9%以下のプロピレンホモポリマー(A)を含んでいてよい。これは、残りの成分のそれぞれの量が所望の効果を達成するためにまだ十分に高い場合に成分Aの妥当なおよそ最大の含有量である。

【 0 0 1 3 】

したがって、本発明の好ましいポリプロピレン組成物は、98.5~99.0重量%のような、95.0~99.9重量%、好ましくは96.0~99.9重量%、より好ましくは97.0~99.9重量%のポリプロピレンホモポリマー(A)および0.1~1.5重量%のような、0.1~5.0重量%、好ましくは0.1~4.0重量%、より好ましくは0.1~3.0重量%の長鎖分岐ポリプロピレン(B)を含む。

【 0 0 1 4 】

本発明において用いられるホモポリマーという表現は、すなわち少なくとも99.5重量%、より好ましくは少なくとも99.8重量%の、プロピレン単位から実質的になるポリプロピレンに関する。好ましい実施形態においてはプロピレンホモポリマー(H-PP)におけるプロピレン単位のみが検出可能である。モノマー含有量は、実施例において下記で述べるように、¹³C NMR分光法で決定してよい。

【 0 0 1 5 】

さらに、プロピレンホモポリマー(A)は、直鎖ポリプロピレンであることが理解される。

【 0 0 1 6 】

さらには、本発明のプロピレンホモポリマー(A)が、特有の範囲の所与のメルトフローレート(MFR)を有することは好ましい。230において2.16kgの荷重下で測定されたメルトフローレート(ISO1133)は、MFR₂(230)として表記される。したがって、本発明においてポリプロピレンホモポリマー(A)が、少なくとも1.5g/10分、より好ましくは少なくとも2.5g/10分のMFR₂(230)を有することは好ましい。したがってISO1133に従って測定されたポリプロピレンホモポリマー(A)のMFR₂(230)は、2.5から4.5g/10分の範囲のような、1.5から10.0g/10分の範囲、より好ましくは2.5から6.0g/10分の範囲であることが理解される。

【 0 0 1 7 】

さらには、本発明のポリプロピレン組成物が、特有の範囲の所与のメルトフローレート(MFR)を有することも好ましい。したがって、本発明においてポリプロピレン組成物が、少なくとも1.5g/10分、より好ましくは少なくとも2.5g/10分のMFR₂(230)を有することは好ましい。したがってISO1133に従って測定されたポリプロピレン組成物のMFR₂(230)は、2.5から4.5g/10分の範囲のような、1.5から10.0g/10分の範囲、より好ましくは2.5から6.0g/10分の範囲であることが理解される。

【 0 0 1 8 】

コンデンサフィルムにおける1つの重要な態様は、誘電特性が悪影響を及ぼさない限りは、低い灰含有量である。したがってポリプロピレンホモポリマー(A)の灰含有量は、かなり低い、すなわち10から50ppmの範囲のような、60ppm以下、より好ましくは50ppm以下、より好ましくは40ppm以下、より好ましくは30ppm以下のISO3451-1(1997)に従って測定された灰含有量を有することが、理解される。ポリプロピレン組成物全体の灰含有量も、かなり低い、すなわち10から50ppmの範囲のような、60ppm以下、より好ましくは50ppm以下、より好ましくは40

10

20

30

40

50

ppm以下、より好ましくは30ppm以下のISO3451-1(1997)に従って測定された灰含有量を有することが、理解される。

【0019】

通常通り1ppmの添加物は、1kgのポリプロピレン組成物における1mgの添加物に相当する。

【0020】

本発明の好ましい実施形態において、ポリプロピレンホモポリマー(A)は、高度にアイソタクチックである。したがってポリプロピレンホモポリマー(A)は、かなり高い、すなわち96.0mol%より高い、より好ましくは97.0mol%より高い五価のアイソタクチシティ<mmmm>を有することが理解される。好ましくは、ポリプロピレンホモポリマー(A)のアイソタクチシティ<mmmm>は、96.0から99.5mol%の範囲、好ましくは96.0から98.5mol%の範囲、さらにより好ましくは97.0から98.0mol%の範囲である。

10

【0021】

原則としてコンデンサに役立つ市販のポリプロピレンは、かなり低い冷キシレン可溶部(XCS)含有量を特色とする。したがって、本発明のさらに好ましい実施形態において、本発明のポリプロピレンホモポリマー(A)は、かなり低い冷キシレン可溶部(XCS)含有量、すなわち2.0重量%以下、より好ましくは1.8重量%以下、一層より好ましくは1.6重量%以下の冷キシレン可溶部(XCS)含有量を特色とする。したがって特に本発明のポリプロピレンホモポリマー(A)は、0.3から2.0重量%以下の範囲、より好ましくは0.3から1.8重量%以下の範囲、一層より好ましくは0.4から1.6重量%以下の範囲の冷キシレン可溶部(XCS)含有量を有することが理解される。

20

【0022】

冷キシレン可溶部(XCS)の量は、ポリプロピレンホモポリマー(A)が、好ましくはエチレンプロピレンゴムのような、いかなるエラストマー性ポリマー成分も含まないことをさらに示す。言い換えればポリプロピレン(PP)は、異相ポリプロピレン、すなわちその中にエラストマー相が分散したポリプロピレンマトリックスからなる系であってはならない。こうした系は、かなり高い冷キシレン可溶部含有量を特色とする。

【0023】

本発明において用いられる「長鎖分岐ポリプロピレン」という語は、非分岐ポリプロピレン、すなわち直鎖ポリプロピレンが側鎖を有さないのに対してポリプロピレン主鎖は側鎖を有するという点において直鎖ポリプロピレンとは異なる分岐ポリプロピレンを指す。側鎖は、ポリプロピレンのレオロジーに有意な影響を有する。したがって直鎖ポリプロピレンおよび分岐ポリプロピレンは、その応力下の流動挙動によって明確に識別され得る。

30

【0024】

分岐は、特有の触媒、すなわち特有のシングルサイト触媒を用いることによって、または化学修飾によって達成され得る。特有の触媒の使用によって得られる分岐ポリプロピレンの調製に関しては欧州特許第1892264号への参照がなされる。化学修飾によって得られる分岐ポリプロピレンに関しては欧州特許出願公開第0879830(A1)号が参照される。このような場合には分岐ポリプロピレンは、高溶融強度ポリプロピレンとも呼ばれる。本発明による長鎖分岐ポリプロピレンは、下記により詳細に記載されているように化学修飾によって得られ、したがって高溶融強度ポリプロピレン(HMS-PP)である。したがって「長鎖分岐ポリプロピレン」および「高溶融強度ポリプロピレン(HMS-PP)」という語は、本発明において同義語とみなしてよい。

40

【0025】

したがって本発明の長鎖分岐ポリプロピレン(B)、すなわち高溶融強度ポリプロピレン(HMS-PP)は、結果として生じる良好なひずみ硬化効果を有するポリプロピレン組成物を提供するために15.0cNより大きいF30溶融強度および200mm/sより大きいv30溶融伸張性を有し、好ましくは25.0から40.0cNのような、15.0から50.0cN、より好ましくは20.0から45.0cNの範囲のF30溶融強

50

度、および200から300 mm/s、好ましくは215から285 mm/s、より好ましくは235から275 mm/sの範囲の v_{30} 溶融伸張性を有する。F30 溶融強度および v_{30} 溶融伸張性は、ISO 16790:2005に従って測定される。

【0026】

長鎖分岐ポリプロピレン(B)は、例えば未修飾ポリプロピレンポリマーの熱分解ラジカル-起泡剤での処理による過程および/または電離放射線での処理による過程であって、両方の処理が場合によっては同時に起きてもよいあるいは二官能性または多官能性エチレン性不飽和モノマー、例えばブタジエン、イソプレン、ジメチルブタジエン、ジビニルベンゼンまたはトリビニルベンゼンでの処理が続いてもよい、任意の数の過程によって生成され得る。

10

【0027】

上記で用いられるような「二官能性エチレン性不飽和」は、例えばジビニルベンゼンまたはシクロペンタジエンにおけるような、2つの非芳香族二重結合の存在を意味する。こうした二官能性エチレン性不飽和化合物は、遊離基を活用して重合され得るもののみが用いられる。二官能性に不飽和のモノマーは、2つの二重結合がそれぞれ直鎖ポリプロピレンのポリマー鎖への共有結合に使用されているので、その化学結合状態においては実際には「不飽和」ではない。

【0028】

長鎖分岐ポリプロピレン(B)の例は、具体的には

- ・ 溶融物におけるビスマレイミド化合物との反応によって修飾されたポリプロピレン (欧州特許第EP-A-0 574 801号および欧州特許第EP-A-0 574 804号)
 - ・ 電離放射線での処理によって修飾されたポリプロピレン (欧州特許第0 190 889 (A2)号)
 - ・ 固相 (欧州特許第0 384 431 (A2)号) または溶融物 (欧州特許第0 142 724 (A2)号) における過酸化物での処理によって修飾されたポリプロピレン、
 - ・ 電離放射線の作用下の二官能性エチレン性不飽和モノマーでの処理によって修飾されたポリプロピレン (欧州特許第EP-A-0 678 527号)、
 - ・ 溶融物における過酸化物の存在下の二官能性エチレン性不飽和モノマーでの処理によって修飾されたポリプロピレン (欧州特許第EP-A-0 688 817号および欧州特許第EP-A-0 450 342号)
- である。

20

30

【0029】

上記のリストから、特に二官能性エチレン性不飽和モノマーでの処理が後に続く場合に、過酸化物での処理によって得られる、これらの長鎖分岐ポリプロピレン(B)が好ましい。

【0030】

好ましい長鎖分岐ポリプロピレン(B)は、直鎖ポリプロピレンをポリプロピレンの溶融条件下で熱分解性である0.01から3重量%の有機過酸化物と混合することならびに混合物を加熱および溶融することによって得られる。

40

【0031】

さらにより好ましい長鎖分岐ポリプロピレン(B)は、直鎖ポリプロピレンをポリプロピレンの溶融条件下で熱分解性である0.01から3重量%の有機過酸化物および0.2から3重量%の二官能性エチレン性不飽和モノマーと混合することならびに混合物を加熱および溶融することによって得られる。

【0032】

二官能性エチレン性不飽和モノマーは、直鎖ポリプロピレン/過酸化物混合物を加熱および溶融する前または間の任意の時に加えてよい。二官能性モノマーは、過酸化物と混合する前に直鎖ポリプロピレンに加えてもよい。

50

【0033】

好ましい実施形態によれば二官能性モノマーは、気体または液体状態で - まだ固体の - ポリプロピレンによって吸収される。

【0034】

好ましい方法によれば長鎖分岐ポリプロピレン(B)は、微粒子直鎖プロピレンポリマーを、直鎖プロピレンポリマーに基づいて、ポリプロピレンの熔融条件下で熱分解性である0.05から3重量%の有機過酸化物(過酸化アシル、過酸化アルキル、ペルエステルおよび/またはペルオキシカルボナートと混合することによって調製される。過酸化物は、場合によっては不活性溶媒に溶媒和化(solvatised)してよい。混合は、30~100、好ましくは60~90の温度で実行される。

10

【0035】

過酸化物(1種または複数)との混合は、ポリプロピレン/過酸化物混合物を二官能性エチレン性不飽和モノマー(1種または複数)と接触させることが後に続く。二官能性モノマーは、気体または液体状態であってよく、純粋形態あるいは、例えば不活性ガスで希釈されたまたは有機溶媒において溶媒和化された、希釈形態で適用してよい。二官能性モノマーは、20から120、好ましくは60から100の温度で微粒子ポリプロピレンによって吸収されてよい。実際的な吸収時間は、10から1000秒であり、60から600秒が好ましい。これは、典型的には直鎖プロピレンポリマーに基づいて、それぞれ0.01から10重量%、0.05から2重量%の二官能性モノマーの吸収量をもたらす。

20

【0036】

ポリプロピレン/過酸化物/モノマー混合物は、次いで収着温度から210までの、不活性ガス、例えばN₂、および/または二官能性モノマーを含む雰囲気において加熱および溶融される。これは、過酸化物を分解させ、二官能性モノマーと反応するプロピレンポリマー鎖における遊離基を生成させる。

【0037】

溶融物は、未反応のモノマーおよび分解生成物を除去するために280まで加熱され、最後に溶融物がペレット化される。

【0038】

直鎖ポリプロピレンは、プロピレンホモポリマー、プロピレンおよびエチレンのコポリマーならびに/または4から18個の炭素原子を有する - オレフィンならびにこうしたホモポリマーおよびコポリマーの混合物を含む。本発明の好ましい実施形態によれば、長鎖分岐ポリプロピレン(B)は、低い灰含有量、好ましくは60ppm未満の灰含有量を有するプロピレンホモポリマーを基剤として調製される。

30

【0039】

本発明のさらにさらなる好ましい実施形態によれば、長鎖分岐ポリプロピレン(B)は、プロピレンホモポリマー(A)が直鎖である、プロピレンホモポリマー(A)を基剤として調製される。

【0040】

微粒子直鎖プロピレンポリマーは、粉末、顆粒または粗粒の形状を有してよい。

40

【0041】

好ましくは上述の過程は、連続的な反応器、混合機、捏和機および押出機において実行される連続的な方法である。しかしながら修飾プロピレンポリマーのバッチ式生成も、実行可能である。

【0042】

好ましくは二官能性モノマーは、気相から直鎖プロピレンポリマーによって吸収される。

【0043】

二官能性エチレン性不飽和モノマーは好ましくは、C₄からC₁₀のジエンおよび/またはC₇からC₁₀のジビニル化合物である。特に好ましいものは、ブタジエン、イソブ

50

レン、ジメチル - ブタジエンまたはジビニルベンゼンである。

【 0 0 4 4 】

以下の過酸化物は、上述の過程に適する。

・ ジベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、4 - クロロベンゾイルペルオキシド、3 - メトキシベンゾイルペルオキシドおよびメチルベンゾイルペルオキシドなどの、過酸化アシル、

・ アリル *tert* - ブチルペルオキシド、2, 2 - ジ (*tert* - ブチルペルオキシ) ブタン、ジ - *tert* - アミルペルオキシド、1, 1 - ビス (*tert* - ブチルペルオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、*n* - ブチル 4, 4 - ビス (*tert* - ブチルペルオキシ) パレラート、ジイソプロピルアミノメチル *tert* - アミルペルオキシド、ジメチルアミノメチル *tert* - アミルペルオキシド、ジエチルアミノメチル *tert* - ブチルペルオキシド、ジメチルアミノメチル *tert* - ブチルペルオキシド、1, 1 - ジ (*tert* - アミルペルオキシ) シクロヘキサン、*tert* - アミルペルオキシド、*tert* - ブチルクミルペルオキシド、メチルイソブチルケトンペルオキシド、2, 2 - ジ (4, 4 - ジ (*tert* - ブチルペルオキシ) シクロヘキシル) プロパン、*tert* - ブチルペルオキシドおよび 1 - ヒドロキシブチル *n* - ブチルペルオキシドなどの、過酸化アルキル、

・ *tert* - ブチルペルオキシアセタート、*tert* - ブチルペルオキシジエチルアセタート、クミルペルアセタート、クミルペルプロピオナート、シクロヘキシルペルアセタート、ジ - *tert* - ブチルペルアジパート、ジ - *tert* - ブチルペルアゼラート、ジ - *tert* - ブチルペルグルタラート、ジ - *tert* - ブチルペルフタラート、ジ - *tert* - ブチルペルセバカート、4 - ニトロクミルペルプロピオナート、1 - フェニルエチルペルベンゾアート、フェニルエチルニトロペルベンゾアート、*tert* - ブチルピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンペルカルボキシラート、*tert* - ブチル 4 - カルボメトキシペルブチラート、*tert* - アミルペルオキシ 2 - エチルヘキシルカルボナート、*tert* - アミルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノアート、*tert* - ブチルシクロブタンペルカルボキシラート、1, 4 - ジ (*tert* - ブチルペルオキシカルボ) シクロヘキサン、1, 1 - ジ (*tert* - ブチルペルオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチル - シクロヘキサン、1, 1 - ジ (*tert* - ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、*tert* - ブチルシクロヘキシルペルオキシカルボキシラート、*tert* - ブチルシクロペンチルペルカルボキシラート、*tert* - ブチルシクロプロパンペルカルボキシラート、*tert* - ブチルジメチルペルシンナマート、*tert* - ブチル 2 - (2, 2 - ジフェニルビニル) ペルベンゾアート、*tert* - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノアート、*tert* - ブチルペルオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノアート、*tert* - ブチル 4 - メトキシペルベンゾアート、*tert* - ブチルペルオキシベンゾアート、*tert* - ブチルペルナフトアート、*tert* - ブチルペルオキシイソプロピルカルボナート、*tert* - ブチルペルオキシ 2 - エチルヘキシルカルボナート、*tert* - ブチルペルトルアート、*tert* - ブチル 1 - フェニルシクロプロピルペルカルボキシラート、*tert* - ブチル 2 - プロピルペルペンテン - 2 - オアート、*tert* - ブチル 1 - メチルシクロプロピルペルカルボキシラート、*tert* - ブチル 4 - ニトロフェニルペルアセタート、*tert* - ブチルニトロフェニルペルオキシカルバマート、*tert* - ブチル *N* - スクシンイミドペルカルボキシラート、*tert* - ブチルペルクロトナート、*tert* - ブチルペルマレイン酸、*tert* - ブチルペルメタクリラート、*tert* - ブチルペルオクタート、*tert* - ブチルペルオキシイソブチラート、*tert* - ブチルペルアクリラート、*tert* - ブチルペルプロピオナートなどの、ペルエステルおよびペルオキシカルボナート、ならびにこれらの過酸化物の混合物。

【 0 0 4 5 】

特に好ましい物は、ジベンゾイルペルオキシド、*tert* - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノアート、*tert* - アミルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノアート、*tert* - ブチルペルオキシジエチルアセタート、1, 4 - ジ (*tert* - ブチルペルオキシカ

10

20

30

40

50

ルボ)シクロヘキサン、tert-ブチルペルオキシイソブチラート、1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチル-シクロヘキサン、メチルイソブチルケトンペルオキシド、2,2-ジ(4,4-ジ(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキシル)プロパン、1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、tert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノアート、tert-アミルペルオキシ2-エチルヘキシルカルボナート、2,2-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ブタン、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナート、tert-ブチルペルオキシ2-エチルヘキシルカルボナート、tert-ブチルペルオキシアセタート、tert-ブチルペルオキシベンゾアート、ジ-tert-アミルペルオキシドおよびそれらの混合物である。

10

【0046】

これらの過酸化物は、それらの作用の様式が、この場合には望ましくない、ポリマー鎖長減少分解と、望ましい長鎖分岐との間の中間物であることが観察されたので、好ましい。

【0047】

したがって、ポリプロピレン組成物は、さらなる成分として500ppm以下、より好ましくは100ppm以下、さらにより好ましくは50ppm以下、一層より好ましくは20ppm以下、さらにより好ましくは10ppm以下のような、1000ppm以下の好ましい量でベータ核形成剤を含む。

【0048】

「ベータ核形成剤」という語は、六方晶系または擬六方晶系の変態のプロピレンポリマーの結晶化を誘発するのに適した任意の核形成剤を指す。こうした核形成剤の混合物も、用いてよい。

20

【0049】

ベータ核形成剤の適した種類は、
 C5~C8-シクロアルキルモノアミンまたはC6~C12-芳香族モノアミンからのジカルボン酸誘導体型のジアミド化合物およびC5~C8-脂肪族、C5~C8-脂環式またはC6~C12-芳香族のジカルボン酸、例えば
 N,N'-ジ-C5~C8-シクロアルキル-2,6-ナフタレンジカルボキサミド化合物、例えば
 N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミドおよび
 N,N'-ジシクロオクチル-2,6-ナフタレンジカルボキサミド、
 N,N'-ジ-C5~C8-シクロアルキル-4,4-ビフェニルジカルボキサミド化合物、例えば
 N,N'-ジシクロヘキシル-4,4-ビフェニルジカルボキサミドおよび
 N,N'-ジシクロペンチル-4,4-ビフェニルジカルボキサミド、
 N,N'-ジ-C5~C8-シクロアルキル-テレフタルアミド化合物、例えば
 N,N'-ジシクロヘキシルテレフタルアミドおよびN,N'-ジシクロペンチルテレフタルアミド、
 N,N'-ジ-C5~C8-シクロアルキル-1,4-シクロヘキサンジカルボキサミド化合物、例えば
 N,N'-ジシクロヘキシル-1,4-シクロヘキサンジカルボキサミドおよび
 N,N'-ジシクロヘキシル-1,4-シクロペンタンジカルボキサミド、
 C5~C8-シクロアルキルモノカルボン酸またはC6~C12-芳香族モノカルボン酸からのジアミン誘導体型のジアミド化合物およびC5~C8-脂環式またはC6~C12-芳香族のジアミン、例えば
 N,N'-C6~C12-アリーレン-ビス-ベンズアミド化合物、例えば
 N,N'-p-フェニレン-ビス-ベンズアミドおよびN,N'-1,5-ナフタレン-ビス-ベンズアミド、
 N,N'-C5~C8-シクロアルキル-ビス-ベンズアミド化合物、例えば

30

40

50

N, N' - 1, 4 - シクロペンタン - ビス - ベンズアミドおよび N, N' - 1, 4 - シクロヘキサン - ビス - ベンズアミド、

N, N' - p - C₆ ~ C₁₂ - アリーレン - ビス - C₅ ~ C₈ - シクロアルキルカルボキサミド化合物、例えば

N, N' - 1, 5 - ナフタレン - ビス - シクロヘキサンカルボキサミドおよび

N, N' - 1, 4 - フェニレン - ビス - シクロヘキサンカルボキサミド、ならびに

N, N' - C₅ ~ C₈ - シクロアルキル - ビス - シクロヘキサンカルボキサミド化合物、例えば

N, N' - 1, 4 - シクロペンタン - ビス - シクロヘキサンカルボキサミドおよび

N, N' - 1, 4 - シクロヘキサン - ビス - シクロヘキサンカルボキサミド、

C₅ ~ C₈ - アルキル、C₅ ~ C₈ - シクロアルキル - または C₆ ~ C₁₂ - アリールアミノ酸のアミド化反応からのアミノ酸誘導體型のジアミド化合物、C₅ ~ C₈ - アルキル - 、C₅ ~ C₈ - シクロアルキル - または C₆ ~ C₁₂ - 芳香族のモノカルボン酸塩化物および C₅ ~ C₈ - アルキル - 、C₅ ~ C₈ - シクロアルキル - または C₆ ~ C₁₂ - 芳香族のモノアミン、例えば

N - フェニル - 5 - (N - ベンゾイルアミノ) ペンタンアミドおよび

N - シクロヘキシル - 4 - (N - シクロヘキシル - カルボニルアミノ) ベンズアミドである。

【0050】

さらなる適したベータ核形成剤は、

キナクリドン型の化合物、例えば

5, 12 - ジヒドロ - キノ [2, 3 - b] アクリジン - 7, 14 - ジオン (すなわちキナクリドン)、ジメチルキナクリドンおよびジメトキシキナクリドン、

キナクリドンキノンの化合物、例えば

キノ [2, 3 - b] アクリジン - 6, 7, 13, 14 (5H, 12H) - テトロン (すなわちキナクリドンキノン)、およびジメトキシキナクリドンキノン、ならびにジヒドロキナクリドン型の化合物、例えば

5, 6, 12, 13 - テトラヒドロキノ [2, 3 - b] アクリジン - 7, 14 - ジオン (すなわちジヒドロキナクリドン)、ジメトキシジヒドロキナクリドンおよびジベンゾジヒドロキナクリドン

である。

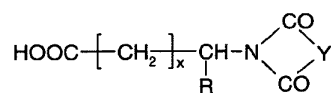
【0051】

他の適したベータ核形成剤は、周期表の II a 族の金属のジカルボン酸塩、例えばピメリン酸カルシウム塩およびスベリン酸カルシウム塩、ならびにジカルボン酸と周期表の II a 族の金属の塩との混合物である。

【0052】

他のさらなる適したベータ核形成剤は、周期系の II a 族の金属の塩および式

【化 1】



のイミド酸である

(式中 x = 0 から 4、R = H、-COOH、C₁ ~ C₁₂ - アルキル、C₅ ~ C₈ - シクロアルキルまたは C₆ ~ C₁₂ - アリール、かつ Y = C₁ ~ C₁₂ - アルキル、C₅ ~ C₈ - シクロアルキルまたは C₆ ~ C₁₂ - アリール - 置換された二価の C₆ ~ C₁₂ - 芳香族残基、例えば

フタロイルグリシン、ヘキサヒドロフタロイルグリシン、N - フタロイルアラニン、フタルイミドアセタートおよび / または N - 4 - メチルフタロイルグリシンのカルシウム塩である)。

10

20

30

40

50

【0053】

好ましいベータ核形成剤は、N, N' - ジシクロヘキシル - 2, 6 - ナフタレンジカルボキサミド、欧州特許第177961号のベータ核形成剤および欧州特許第682066号のベータ核形成剤のいずれか1つまたは混合物である。

【0054】

特に好ましいベータ核形成剤は、5, 12 - ジヒドロ - キノ [2, 3 - b] アクリジン - 7, 14 - ジオン (CAS 1047 - 16 - 1) (すなわちキナクリドン)、キノ [2, 3 - b] アクリジン - 6, 7, 13, 14 (5H, 12H) - テترون (CAS 1503 - 48 - 6) (すなわちキナクリドンキノ)、5, 6, 12, 13 - テトラヒドロキノ [2, 3 - b] アクリジン - 7, 14 - ジオン (CAS 5862 - 38 - 4) (すなわちジヒドロキナクリドン)、N, N' - ジシクロヘキシル - 2, 6 - ナフタレンジカルボキサミド (CAS 153250 - 52 - 3) および少なくとも7個の炭素原子を有するジカルボン酸の周期表のIIa族の金属との塩、好ましくはカルシウムピメラート (CAS 19455 - 79 - 9) のいずれか1つまたは混合物である。

10

【0055】

さらにより好ましいベータ核形成剤は、5, 12 - ジヒドロ - キノ [2, 3 - b] アクリジン - 7, 14 - ジオン (CAS 1047 - 16 - 1)、キノ [2, 3 - b] アクリジン - 6, 7, 13, 14 (5H, 12H) - テترون (CAS 1503 - 48 - 6) およびBASFからCinquasia Gold YT - 923 - Dとして市販されている、5, 6, 12, 13 - テトラヒドロキノ [2, 3 - b] アクリジン - 7, 14 - ジオン (CAS 5862 - 38 - 4) の混合物である。

20

【0056】

本ベータ核形成剤は、非常に高い活性によって特徴付けられる。Cinquasia Gold YT - 923 - Dは、非常に高い活性を有し、非常に安価であるのでベータ核形成剤として好ましい。

【0057】

好ましい実施形態によれば、ベータ核形成剤がキナクリドン型の化合物およびキナクリドンキノ型型の化合物およびジヒドロキナクリドン型の化合物のいずれか1つまたは混合物から選択される場合、ベータ核形成剤は、好ましくは本発明のポリプロピレン組成物において70 ppm以下、より好ましくは50以下、さらにより好ましくは30 ppm以下、一層より好ましくは20 ppm以下、一層さらにより好ましくは10 ppm以下のような、100 ppm以下の量で存在する。

30

【0058】

したがって、ベータ核形成剤が、5, 12 - ジヒドロ - キノ [2, 3 - b] アクリジン - 7, 14 - ジオン (CAS 1047 - 16 - 1) (すなわちキナクリドン) およびキノ [2, 3 - b] アクリジン - 6, 7, 13, 14 (5H, 12H) - テترون (CAS 1503 - 48 - 6) (すなわちキナクリドンキノ) および5, 6, 12, 13 - テトラヒドロキノ [2, 3 - b] アクリジン - 7, 14 - ジオン (CAS 5862 - 38 - 4) (すなわちジヒドロキナクリドン) のいずれか1つまたは混合物から選択される場合、ベータ核形成剤は、好ましくは本発明のポリプロピレン組成物において40 ppm以下、より好ましくは30以下、さらにより好ましくは20 ppm以下、一層より好ましくは15 ppm以下、一層さらにより好ましくは10 ppm以下のような、50 ppm以下の量で存在する。

40

【0059】

したがって、ベータ核形成剤が、5, 12 - ジヒドロ - キノ [2, 3 - b] アクリジン - 7, 14 - ジオン (CAS 1047 - 16 - 1)、キノ [2, 3 - b] アクリジン - 6, 7, 13, 14 (5H, 12H) - テترون (CAS 1503 - 48 - 6) およびBASFからCinquasia Gold YT - 923 - Dとして市販されている、5, 6, 12, 13 - テトラヒドロキノ [2, 3 - b] アクリジン - 7, 14 - ジオン (CAS 5862 - 38 - 4) の混合物である場合、ベータ核形成剤は、好ましくは本発明のポ

50

リプロピレン組成物において25 ppm以下、より好ましくは20以下、さらにより好ましくは15 ppm以下、一層より好ましくは12 ppm以下、一層さらにより好ましくは10 ppm以下のような、30 ppm以下の量で存在する。

【0060】

本発明の好ましい実施形態によれば、ポリプロピレン組成物は、かなり高い結晶化温度 (T_c) を有する。したがってポリプロピレン組成物が、少なくとも120、より好ましくは少なくとも122、さらにより好ましくは少なくとも124.0の示差走査熱量測定 (DSC) によって測定された結晶化温度 (T_c) を有することは、好ましい。したがってポリプロピレンは、好ましくは120から130の範囲、より好ましくは122から129の範囲、さらにより好ましくは124.0から129の範囲の示差走査熱量測定 (DSC) によって測定された結晶化温度 (T_c) を有する。本段落において示された結晶化温度 (T_c) は、特にポリプロピレン組成物を指す。

10

【0061】

ポリプロピレン組成物は、示差走査熱量測定 (DSC) の測定中に2つの溶融温度、 T_m および T_m に関連する、2つの溶融ピークを有することがさらに理解される。したがって、 T_m は、少なくとも161.0、好ましくは少なくとも163.0、より好ましくは少なくとも165.0であり、 T_m は、少なくとも148.0、好ましくは少なくとも149、より好ましくは少なくとも150.0である。したがってポリプロピレン組成物の示差走査熱量測定 (DSC) によって測定された溶融温度 (T_m) は、161から170の範囲、好ましくは163.0から170の範囲、より好ましくは165.0から170の範囲であることが特に理解される。ポリプロピレン組成物の示差走査熱量測定 (DSC) によって測定された溶融温度 (T_m) は、148.0から160の範囲、より好ましくは149.0から160の範囲、さらにより好ましくは150.0から159の範囲、さらにより好ましくは151.0から159の範囲である。本段落において示された溶融温度は、特にポリプロピレン組成物を指す。

20

【0062】

さらなる態様によれば、本発明は、キャストフィルムが本発明において定義されるようなポリプロピレン組成物を含む、キャストフィルムも対象とする。好ましくはこうしたキャストフィルムにおいて広角X線散乱 (WAXS) によって測定された、ポリプロピレン組成物の結晶化度 (X_c) は、55.0%以上、好ましくは60.0%以上、より好ましくは65.0%以上、さらにより好ましくは67.0%以上である。

30

【0063】

キャストフィルムにおけるポリプロピレン組成物のさらなる特徴は、好ましくは結晶ポリプロピレンのベータ変態の量である。したがってキャストフィルムにおけるポリプロピレン組成物は、ベータ相含有量が、広角X線散乱 (WAXS) によって測定される、10~50%、より好ましくは10~40%のベータ相を有することが理解される。

【0064】

さらに本発明は、二軸配向ポリプロピレン (BOPP) フィルムが、本発明において定義されるようなポリプロピレン組成物を、少なくとも80重量%含む、より好ましくは少なくとも90重量%含む、一層より好ましくはそれからなる、二軸配向ポリプロピレン (BOPP) フィルムも対象とする。好ましくは二軸配向ポリプロピレン (BOPP) フィルムは、縦方向に、少なくとも4倍、好ましくは少なくとも5倍および横断方向に、少なくとも4倍、好ましくは少なくとも5倍の延伸倍率を有し、より好ましくは少なくとも縦方向に9倍および少なくとも横断方向に5倍の延伸倍率を有する。

40

【0065】

より好ましくは二軸配向ポリプロピレン (BOPP) フィルムは、縦方向および横断方向において少なくとも5.0の延伸比および7 μ m以下の厚さを有する二軸配向ポリプロピレン (BOPP) フィルムで測定された、少なくとも700 kV/mmのような、少なくとも600 kV/mm、より好ましくは少なくとも650 kV/mmの I E E E Transactions on Dielectrics and Electrical

50

Insulation (20013)、Vol. 20 (3)、937~946頁に詳細に記載されている方法に従って測定および評価された絶縁破壊電界強度 (E_b 63%、下記で定義) を有する。

【0066】

さらに本発明のポリプロピレン組成物および/または二軸配向ポリプロピレン (BOPP) フィルムは、コンデンサフィルムにおいて用いてよい。こうした場合においてコンデンサフィルムは、少なくとも80重量%、より好ましくは少なくとも90重量%、一層より好ましくは少なくとも99重量%のポリプロピレン組成物または二軸配向ポリプロピレン (BOPP) フィルムを含む。特に好ましい実施形態においてコンデンサフィルムは、本発明によるポリプロピレン組成物または二軸配向ポリプロピレン (BOPP) フィルムからなる。

10

【0067】

コンデンサフィルム、すなわち二軸配向ポリプロピレン (BOPP) は、当技術分野において既知の従来型の延伸過程によって調製してよい。したがって本発明による、コンデンサフィルム、すなわち二軸配向ポリプロピレン (BOPP) の製造のためのプロセスは、本明細書において定義されるようなポリプロピレン組成物の使用および好ましくは当技術分野において既知のテンター法によるそのフィルムへの形成を含む。

【0068】

テンター法は、具体的には本明細書において定義されるようなポリプロピレン組成物が、T-ダイなどのスリットダイから融解押出されて未延伸シートを得る冷却ドラム上で冷却される方法である。前記シートは、例えば加熱された金属ロールで予熱され次いで周速の差が確立されている複数のロール間で長さ方向に延伸され次いで両方の端部がグリッパーで把持され、シートが炉においてテンターを用いて横断方向に延伸されて二軸延伸フィルムを生じる。前記長手方向延伸中に伸張されたシートの温度は、好ましくは本明細書において定義されるようなポリプロピレンの融点の温度範囲内になるように制御される (縦方向: -30から-10、横断方向: -5から+10)。

20

【0069】

続いて、コンデンサフィルム、すなわち二軸配向フィルム (BOPP) は、空気、窒素、二酸化炭素気体あるいは堆積される金属への接着強度および巻取機による傷を改善するために、金属化される表面上の混合物のいずれかにおけるコロナ放電によって処理してよい。

30

【0070】

以下の実施例において本発明はより詳細に記載される。

【実施例】

【0071】

以下の用語の定義および定量方法は、別途定義しない限り上記の本発明の概要ならびに下記の実施例に適用される。

【0072】

1. 測定方法

NMR分光法による微細構造の定量化

40

【0073】

定量核磁気共鳴 (NMR) 分光法を、ポリマーのアイソタクチシティおよびモノマー含有率を定量化するために用いた。

【0074】

定量的 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMRスペクトルを、それぞれ ^1H および ^{13}C について 400.15 および 100.62 MHz で動作する Bruker Advance III 400 NMR 分光計を用いて溶液状態で記録した。全てのスペクトルを、全ての空気圧について窒素ガスを用いて 125 で ^{13}C 最適化 10 mm 拡張温度プローブヘッドを用いて記録した。

【0075】

50

ポリプロピレンホモポリマーについては約200mgの材料を、1,2-テトラクロロエタン-d₂(TCE-d₂)に溶解した。均質な溶液を確実にするために、加熱ブロックにおける最初の試料調製後、NMR管を、回転炉(rotatory oven)内で少なくとも1時間さらに加熱した。磁石への挿入に続いて管を10Hzで回転させた。この装置は、主として立体規則性分布定量化に必要な高分解能のために選択した(Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26(2001年)443、Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vaccatello, M., Segre, A. L., Macromolecules 30(1997年)6251)。標準シングルパルス励起を、NOEおよびバイレベルWALTZ16デカップリング法を利用して用いた(Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187(2007年)225、Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007年、28、11289)。スペクトル当り合計8192(8k)の過渡が得られた。

【0076】

エチレン-プロピレンコポリマーについては約200mgの材料を、クロム-(III)-アセチルアセトナート(Cr(acac)₃)と共に3mlの1,2-テトラクロロエタン-d₂(TCE-d₂)に溶解して溶媒中の緩和剤(relaxation agent)の65mMの溶液を生じた(Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 285(2009年)、475)。均質な溶液を確実にするために、加熱ブロックにおける最初の試料調製後、NMR管を、回転炉内で少なくとも1時間さらに加熱した。磁石への挿入に続いて管を10Hzで回転させた。この装置は、主に高分解能のために選択されかつ正確なエチレン含有率定量化のために定量的に必要であった。標準シングルパルス励起を、NOEを用いず、最適化された歯先角、1秒の繰り返し遅延およびバイレベルWALTZ16デカップリング法を使用して、用いた(Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187(2007年)225、Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007年、28、11289)。スペクトル当り合計6144(6k)の過渡が得られた。

【0077】

定量的¹³C{¹H}NMRスペクトルを加工し、積分して独自開発のコンピュータープログラムを用いて積分から関連のある定量的特性を決定した。

【0078】

エチレン-プロピレンコポリマーについては全ての化学シフトは、溶媒の化学シフトを用いて30.00ppmでのエチレンブロック(EEE)の中心メチレン基を間接的に基準とした。このアプローチは、この構造単位が存在しない場合でも比較可能な基準を可能にした。

【0079】

ポリプロピレンホモポリマーについては全ての化学シフトは、21.85ppmでのメチルアイソタクチックペンタッド(mmmm)を内部基準とする。

【0080】

領域欠陥(regio defects)(Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000年、100、1253; Wang, W.-J., Zhu, S., Macromolecules 33(2000年)、1157、Cheng, H. N., Macromolecu

10

20

30

40

50

les 17 (1984年)、1950) またはモノマーに相当する特性信号が観察された。

【0081】

立体規則性分布を、当該の立体配列に関連しないいかなる部位についても補正して23.6~19.7 ppmの間のメチル領域の積分によって定量化した (Busico, V.、Cipullo, R.、Prog. Polym. Sci. 26 (2001年) 443、Busico, V.、Cipullo, R.、Monaco, G.、Vacatello, M.、Segre, A. L.、Macromolecules 30 (1997年) 6251)。

【0082】

具体的には立体規則性分布の定量化への領域欠陥およびモノマーの影響は、立体配列の特有の積分領域からの代表的な領域欠陥およびモノマーの積分の減算によって補正した。

【0083】

アイソタクチシティを、ペンタッドレベルにおいて決定して全てのペンタッド配列に関してアイソタクチックペンタッド (mmmm) 配列の割合として報告した：

$$[\text{mmmm}] \% = 100 * (\text{mmmm} / \text{全てのペンタッドの合計})。$$

【0084】

ポリマーにおけるエチレンのモル分率を、定義した条件を用いて得られた $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ スペクトルの領域全体にわたる複数の信号の積分によってWangらの方法 (Wang, W. J.、Zhu, S.、Macromolecules 33 (2000年)、1157) を用いて定量化した。この方法は、その精度、堅牢な性質および必要とされる場合に領域欠陥の存在を説明できる能力のために選択した。積分領域は、モノマー含有量のより広い範囲への適用性を増加するようにわずかに調整した。

【0085】

ポリマーにおけるモノマー組み込みモルパーセントを、

$$E[\text{mol}\%] = 100 * f_E$$

に従ってモル分率から計算した。

【0086】

ポリマーにおけるモノマー組み込み重量パーセントを、

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

に従ってモル分率から計算した。

【0087】

トリアッドレベルにおけるモノマー配列分布を、定義した条件を用いて得られた $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ スペクトルの領域全体にわたる複数の信号の積分によってKakugoらの方法 (Kakugo, M.、Naito, Y.、Mizunuma, K.、Miyatake, T.、Macromolecules 15 (1982年) 1150) を用いて決定した。この方法は、その堅牢な性質のために選択した。積分領域は、モノマー含有量のより広い範囲への適用性を増加するようにわずかに調整した。

【0088】

ポリマーにおける所与のモノマートリアッド配列のモルパーセントを、

$$XXX[\text{mol}\%] = 100 * f_{XXX}$$

に従ってKakugoらの方法 (Kakugo, M.、Naito, Y.、Mizunuma, K.、Miyatake, T.、Macromolecules 15 (1982年) 1150) によって決定されたモル分率から計算した。

【0089】

MFR₂ (230) を、ISO 1133 (230 、2.16 kg 荷重) に従って測定する。

【0090】

10

20

30

40

50

冷キシレン可溶部画分 (XCS 重量%)

冷キシレン可溶部画分 (XCS) を、23 で ISO 6427 に従って決定する。

【0091】

溶融強度および溶融伸張性

本明細書に述べる試験は、ISO 16790:2005 に従う。

【0092】

ひずみ硬化挙動を、M. H. Wagner、Polymer Engineering and Science、Vol. 36、925から935頁の記事「Rheotens - Mastercurves and Drawability of Polymer Melts」に述べられている通りの方法によって決定する。文献の内容を、参照により含める。ポリマーのひずみ硬化挙動は、溶融ストランドが規定の加速度での延伸によって延長されるレオテンス装置 (ドイツ、ブーヒエン74711、Siemensstr. 2、Gottfertの製品) によって解析する。

10

【0093】

レオテンス実験は、工業用のスピニングおよび押出過程を模擬する。原則として溶融物は丸ダイを通して加圧または押し出しされて得られるストランドが引き取られる。押出物への圧力は、溶融特性および測定パラメーター (特に出力と引き取り速度との間の比率、実質的には伸び速度の大きさ) の関数として記録される。下記に提示した結果については、材料を、実験室用押出機 H A A K E P o l y l a b システムおよび円筒形ダイ (L/D = 6.0 / 2.0 mm) を備えたギヤポンプで押し出した。F30 溶融強度および v30 溶融伸張性の測定については、押出機出口 (=ギヤポンプ入口) における圧力は、押し出しされたポリマーの一部を迂回することにより30バールに設定する。F200 溶融強度および v200 溶融伸張性の測定については、押出機出口 (=ギヤポンプ入口) における圧力は、押し出しされたポリマーの一部を迂回することにより200バールに設定する。

20

【0094】

ギヤポンプは、5 mm/s のストランド押し出し速度に予備調整し、溶融温度は、200 に設定した。ダイとレオテンスホイールとの間のスピンライン長さは、80 mm であった。実験の初めに、レオテンスホイールの巻き取り速度を、押し出しされたポリマーストランドの速度に調整した (張力ゼロ)。次いで実験を、ポリマーフィラメントが破断するまでレオテンスホイールの巻き取り速度をゆっくり増加することにより開始した。ホイールの加速度は、張力を準定常状態下で測定するのに十分に小さかった。ドロウダウンした溶融ストランド (2) の加速度は、120 mm/sec² であった。レオテンスを、PC プログラム E X T E N S と組み合わせて動作させた。これは、張力およびドロウダウン速度の測定されたデータを表示および保存する、実時間データ取得プログラムである。ポリマーストランドが断裂する、レオテンス曲線の終点 (力対プリー回転速度) は、それぞれ、F30 溶融強度および v30 溶融伸長性値、または F200 溶融強度および v200 溶融伸長性値として取られる。

30

【0095】

溶融温度 (T_m) および融解熱 (H_f)、結晶化温度 (T_c) および結晶化熱 (H_c) : 5 から 10 mg の試料で Mettler TA 820 示差走査熱量測定 (DSC) で測定。DSC は、ISO 3146 / パート 3 / 方法 C2 に従って +23 から +210 の温度範囲において 10 / 分の走査速度で加熱 / 冷却 / 加熱サイクルで実行する。結晶化温度および結晶化熱 (H_c) は、冷却ステップから決定し、一方融解温度および融解熱 (H_f) は、第2の加熱ステップから決定する。

40

【0096】

絶縁破壊強さ

絶縁破壊強さを、IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation (2013年)、Vol. 20 (3)、937 ~ 946 頁に記載のように測定および評価する。最終結果に至る方法お

50

よび統計的評価は、以下において簡単に概説し、詳細は、引用した文献において見ることができる。一般に破壊試験においては、同一材料（同一フィルム）のいくつかの試験片を試験し、いくつかの破壊結果（電圧、kV）が入手可能になる。通常、材料の代表的な平均結果を引き出すために、収集した結果のさらなる統計的処理が必要である。電氣的故障試験などで見られるような、故障試験に特有なのは、測定された個々の結果がワイブル分布に従って分布されることである [例えば Dissado L.A., Fothergill J.C., Wolfe S.V., Hill R.M., IEEE Transactions on Electrical Insulation, EI-19(3)、227~233(1984年)を参照されたい]。例えば IEC 60727、パート1&2に記載されているように、ワイブル統計を用いて絶縁破壊試験において生成されたデータを評価することは一般的な手順である。最終結果として、すなわち材料の平均破壊強さ（破壊電界）として、63.2%の試験片が破壊される破壊電界（kV/mm）が、通常は報告される。IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation(2013年)、Vol.20(3)、937~946頁に記載されている方法は、これらの概説した原則、すなわち材料毎のいくつかの破壊を測定することおよび収集したデータをワイブル分布として処理することによって得られる平均破壊を取得すること、ならびに63.2パーセンタイルを用いることに従う。IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation(20013)、Vol.20(3)、937~946頁による方法の特有の特徴は、BOPPフィルムの妥当に大きい領域（81cm²）上で、大きい数の破壊（40）が記録されることおよび破壊が発生した後に、系が電圧の上昇を継続することである。これは、系が最初の破壊後にショートするIEC60243パート1(1998)に記載されている方法に勝る利点である。測定は、486cm²の総面積で測定して、240の破壊データが入手可能になるように、6回繰り返す。これらの240の破壊は、相加的に混合した2-パラメーターワイブル分布を用いて処理されている(W.HauschildおよびW.Mosch, Statistical Techniques for High-Voltage Engineering, Philadelphia, IET, 英国, 1992年)。

【0097】

灰含有量：灰含有量は、ISO3451-1(1997)に従って測定する。

【0098】

広角X線散乱(WAXS)

結晶性および多形性組成物の判定を、以下の設定で動作しているGADDS X線回折計を備えたBruker D8 Discoverを用いて反射配置で実行した：X線発生装置：30kVおよび20mA、 $\theta_1 = 6^\circ$ & $\theta_2 = 13^\circ$ 、試料-検出器距離：20cm、ビームサイズ(コリメーター)：500 μ m、および継続時間/走査：300秒。それぞれの試料で3回の測定を実行した。 $2\theta = 10^\circ$ と $2\theta = 32.5^\circ$ との間の強度対 2θ 曲線を、2次元スペクトルを積分することにより取得した。次いで強度対 2θ 曲線の定量化を、以下のように行った。

【0099】

強度対 2θ 曲線を、溶媒抽出により調製した、アモルファスiPP試料で同一の測定設定で取得した。アモルファスハローを、強度対 2θ 曲線を平滑化することによって取得した。アモルファスハローは、実際の試料で得られたそれぞれの強度対 2θ 曲線から減算されこれは結晶曲線を結果として生じる。

【0100】

結晶化度Xcを、Challara(Makromol.Chem.vol.56(1962年)、169~178頁)によって提唱された方法を用いて

10

20

30

40

【数1】

$$X_c = \frac{\text{結晶曲線下の面積}}{\text{元の曲線下の面積}} \times 100$$

として結晶曲線および元の曲線の下での面積で定義する。

【0101】

二相結晶系（ α -および β -変態を含有する）において、結晶相B内の β -変態の量を、Turner-Jonesら（Makromol. Chem. Vol. 75（1964）、134～158頁）によって提唱された方法を用いて

10

【数2】

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

として計算した

（式中、 $I(300)$ は、 (300) ピークの強度であり、 $I(110)$ は、 (110) ピークの強度であり、 $I(040)$ は、 (040) ピークの強度であり、 $I(130)$ は、アモルファスハローを減算した後に得られる (130) ピークの強度である）。 β -形態の重量%を、Bに100を乗ずることによって計算した。

20

【0102】

2. 実施例

本発明のプロピレンホモポリマー（A）は、3.3g/10分のMFR₂および18ppmの灰含有量を有する、Borealis AG（オーストリア）の市販製品HC300BFである。

【0103】

本発明の長鎖分岐ポリプロピレン（B）は、以下に記載のようにブタジエンおよび過酸化物の存在下で反応押出によって、直鎖プロピレンホモポリマー粉末から調製した。15から20分の平均滞留時間を維持して、65℃の温度でのパドル攪拌機を備えた水平ミキサーにおける熔融混合ステップの前にブタジエンおよび過酸化物（Akzo Nobelのtert-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナートの75%溶液「Trigonox B PIC-C75」）の両方を、直鎖PP粉末と予備混合した（直鎖PP粉末の重量に基づいて、0.625重量%の過酸化物濃度および1.6重量%のブタジエン濃度を生じる）。予備混合物を、不活性雰囲気下で3つの混練ゾーンおよび2ステップ脱気装置を有する高強度ミキシングスクリーを備えた60mmのバレル直径および48のL/D比を有するTheyson TSK60型の共回転二軸スクリー押出機に移した。

30

【0104】

最終長鎖分岐ポリプロピレン（B）は、2.1g/10分のMFR₂および170ppmの灰含有量を有した。最終長鎖分岐ポリプロピレン（B）は、36cNのF30熔融強度および260mm/sのv30熔融伸張性を有した。

40

【0105】

市販のベータ核形成剤Cinquasia Gold YT-923-Dを、本発明において用いた。

【0106】

成分A、Bおよびベータ核形成剤のそれぞれの量（表1を参照）を、二軸スクリー押出機において混合した。

【0107】

破壊強さ測定のために用いたBOPPフィルムは、表1の材料を、最初に圧縮成形（CM）過程およびそれに続く二軸延伸に掛けることによって取得した。安定化した樹脂を、3分間200℃の温度で24×24cmの、800μmの厚いシートに圧縮成形して15

50

分の（遅い）冷却速度で40℃まで冷却した。後続の二軸配向については、正方形の試験片を、それぞれのシートから切り出した（8.5cm×8.5cm試料）。これらの試験片を、BOPPマシン（「Karo IV laboratory stretcher」Bruckner Maschinenbau GmbH、独国）上で二軸延伸した。延伸過程は、400%/sのひずみ速度および155℃の温度で行った（IE1、CE1、CE2、CE3について）。延伸過程から得られる応力ひずみ曲線を、図1に示し、これは、CE1およびCE2材料に対してIE1材料の改善された延伸比および減少した応力を示し、本発明における発明例の改善された加工性を反映する。

【表1】

表1

		CE1	CE2	CE3	IE1
Aの量	重量%	100.0%	99.0%	100%	99.0%
Bの量	重量%	—	1.0%	—	1.0%
組成物のMFR ₂	g/ 10分	3.3	2.9	2.7	2.8
組成物の灰	ppm	18	25	15	25
ベータ核剤	ppm	—	—	8	5
T _c	°C	117.7	126.3	124.5	125.8
T _{mα}	°C	164.0	166.0	170.0	165.9
T _{mβ}	°C	149.5	—	152.7	151.9
X _c	%	66.7	67.8	72.8	68.2
ベータ	%	25	14	94	23
BOPPフィルム厚さ	μm	4.5	5.5	—	5.7
63.2%確率における DC破壊電界	kV/ mm	706	718	—	730

A:プロピレンホモポリマー(A)

B:長鎖分岐ポリプロピレン(B)

T_c:結晶化温度

T_{mα}:α相の熔融温度

T_{mβ}:β相の熔融温度

X_c:結晶化度

ベータ:結晶相内のβ-変態の量

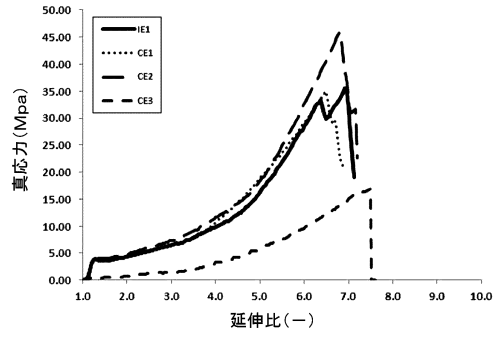
10

20

30

40

【 図 1 】



IE1、CE1、CE2およびCE3試料で測定された
155°Cにおいて得られた応力ひずみ曲線の比較

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
H 0 1 G 4/18 (2006.01) H 0 1 G 4/18
- (72)発明者 グローガー ディートリッヒ
 オーストリア国 エー - 4 0 2 0 リンツ ツォルアムトシュトラッセ 7ビー / 2 / 3 4
- (72)発明者 ヤーコブス フランシスクス
 ベルギー国 ビー - 9 9 4 0 エーフェルゲム ライブルクストラート 5 8
- (72)発明者 ブラウン ヘルマン
 オーストリア国 エー - 4 0 4 0 リンツ プファイファーシュトラッセ 2 2
- (72)発明者 ヴォルフシュヴェンガー ヨハネス
 オーストリア国 エー - 4 4 9 1 ニーダーノイキルヒェン ホーフキルヒナーシュトラッセ 2
 2

審査官 久保 道弘

- (56)参考文献 特開2008 - 201814 (JP, A)
 国際公開第2007 / 046225 (WO, A1)
 国際公開第2012 / 121256 (WO, A1)
 国際公開第2012 / 002123 (WO, A1)
 国際公開第2012 / 144015 (WO, A1)
 国際公開第2013 / 105552 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 8 L 2 3 / 0 0 - 2 3 / 3 6
 C 0 8 K 5 / 0 0 - 5 / 5 9
 H 0 1 G 4 / 0 0 - 4 / 4 0