



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0023876
(43) 공개일자 2017년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) B29C 55/12 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01) C08L 23/16 (2006.01)
H01G 4/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
B29C 55/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7036697
(22) 출원일자(국제) 2015년03월31일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년12월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/060060
(87) 국제공개번호 WO 2016/002281
국제공개일자 2016년01월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-134863 2014년06월30일 일본(JP)

(71) 출원인
오지 홀딩스 가부시키가이샤
일본 도쿄도 주오구 긴자 4초메 7반 5고
(72) 발명자
다나이케 토시아키
(923-1292) 일본국 이시카와켄 노미시 아사히다이
1초메 1반치 고쿠리츠다이가쿠호진 호쿠리쿠 센단
가가쿠 기류즈 다이가쿠인 다이가쿠 내
테라노 미노루
(923-1292) 일본국 이시카와켄 노미시 아사히다이
1초메 1반치 고쿠리츠다이가쿠호진 호쿠리쿠 센단
가가쿠 기류즈 다이가쿠인 다이가쿠 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정영선

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 콘텐서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름

(57) 요약

고온하에서의 내전압성을 갖고, 절연 파괴 특성이 우수하며, 극박막화가 가능한 콘텐서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 제공하는 것을 주된 목적으로 한다. 또한, 상기 콘텐서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 사용하여 얻어지는 콘텐서를 제공한다. 폴리프로필렌 수지를 포함하는 2축 연신 폴리프로필렌 필름으로서, X선 회절에 의해 측정되는 α 정(040)면의 면간격값이 0.525~0.530nm인 콘텐서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름이다.

(52) CPC특허분류

C08L 23/12 (2013.01)

C08L 23/16 (2013.01)

H01G 4/18 (2013.01)

(72) 발명자

가타다 잇키

(923-1292) 일본국 이시카와켄 노미시 아사히다이
1쵸메 1반치 고쿠리츠다이가쿠호진 호쿠리쿠 센단
가가쿠 기쥬츠 다이가쿠인 다이가쿠 내

이시와타 타다카즈

(104-0061) 일본국 도쿄도 주오쿠 긴자 4쵸메 7반
5고 오지 홀딩스 가부시카이사 내

나카타 마사히로

(104-0061) 일본국 도쿄도 주오쿠 긴자 4쵸메 7반
5고 오지 홀딩스 가부시카이사 내

명세서

청구범위

청구항 1

폴리프로필렌 수지를 포함하는 2축 연신 폴리프로필렌 필름으로서, X선 회절에 의해 측정되는 α 정(040)면의 면간격값이 0.525~0.530nm인 콘덴서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

X선 회절에 의해 측정되는 α 정의 면간격값으로부터 산출되는 a축 방향의 격자 정수가 0.665~0.675nm이고, 또한, b축 방향의 격자 정수가 2.100~2.120nm인 콘덴서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

폴리프로필렌 필름의 광각 X선 회절법에 의해 측정된 α 정(040)면 반사 피크의 반값폭으로부터 Scherrer의 식을 이용해 산출한 결정자 사이즈가 13.5nm 이하인 콘덴서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리프로필렌 수지가

(1) 중량 평균 분자량이 25만~45만, 분자량 분포가 6~12인 폴리프로필렌; 및

(2) 장쇄 분기 폴리프로필렌(2a),

에틸렌 함유량이 5mol% 미만의 에틸렌-프로필렌 코폴리머(2b), 및 중량 평균 분자량이 80만~140만, 분자량 분포가 3~6인 초고분자량 폴리프로필렌(2c)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 폴리머;

를 포함하는 콘덴서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리프로필렌 수지 내, 폴리머(2)를 10~40질량% 함유하는 콘덴서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 콘덴서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 한쪽 면 또는 양면에 전극을 갖는 콘덴서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 콘덴서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 사용하여 얻어지는 콘덴서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 절연 파괴 특성이 우수한 콘덴서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 2축 연신 폴리프로필렌 필름은 내전압성 및 낮은 유전 손실 특성 등의 우수한 전기 특성 및 높은 내습성을 갖는다. 이들 특성을 살려, 전자 및 전기 기기에 있어서, 예를 들면 고전압 콘덴서, 각종 스위칭 전원, 컨버터 및

인버터 등의 필터용 콘덴서 및 평활용 콘덴서 등의 콘덴서용 유전체 필름으로서 바람직하게 이용되고 있다. 또한, 폴리프로필렌 필름은 근래 수요가 증가되고 있는 전기 자동차 및 하이브리드 자동차 등의 구동 모터를 제어하는 인버터 전원 기기용 콘덴서로서도 이용되기 시작하고 있다.

[0003] 이러한 자동차 등에 사용되는 인버터 전원 기기용 콘덴서에 대해서는 차량의 소형화와 경량화에 수반하여, 콘덴서 자체의 추가적인 소형화 및 경량화가 요구되고 있다. 콘덴서의 소형화 및 경량화를 도모하기 위해서는 콘덴서용 필름으로서 고연신 성능을 갖는 폴리프로필렌 필름을 사용하여, 예를 들면 극박화하는 것을 고려할 수 있다. 그러나, 극박화된 필름은 높은 전압을 인가한 경우에 절연 파괴가 발생하기 쉬워지기 때문에, 더욱 높은 내전압성을 갖는 폴리프로필렌 필름이 필요하다.

[0004] 이러한 높은 내전압성을 갖는 폴리프로필렌 필름을 얻기 위해, 폴리프로필렌 자체의 분자 설계 등이 이루어지고 있다. 예를 들면, 저분자량측으로 확대된 분포를 갖는 분자량 분포가 되도록, 폴리프로필렌 수지 성분을 선택하는 방법 등을 들 수 있다. 분자량 분포에 대해 저분자측으로 확대되도록 함으로써, 2축 연신시에 적당한 수지 유동성이 얻어지고, 내전압성과 박막화를 양립시킬 수 있다. 이러한 분자량 분포를 조정하는 방법으로는, 예를 들면, 폴리프로필렌 수지에 대해 높은 멜트 플로우 레이트를 갖는 폴리프로필렌, 즉 저분자량의 폴리프로필렌을 혼합하는 방법 등을 들 수 있다(예를 들면, 특허문헌 1). 또한, 고분자량의 폴리프로필렌을 과산화물에 의해 선택적으로 과산화 분해 처리함으로써, 폴리프로필렌 수지 내에 있어서의 저분자량의 폴리프로필렌의 비율을 증대시키는 방법(예를 들면, 특허문헌 2) 등을 들 수 있다.

[0005] 또한, 폴리프로필렌 수지에 대해 고용융성 장력 폴리머인 분기쇄상 폴리프로필렌을 첨가함으로써, 용융 압출한 수지 시트의 냉각 공정에서 생성되는 구멍 사이즈를 작게 제어하는 방법을 들 수 있다(예를 들면, 특허문헌 3). 또한, 특허문헌 3에는 추가로 분기쇄상 폴리프로필렌을 소량 첨가함으로써, 필름 표면을 제어하는 방법이 개시되어 있다.

[0006] 이와 같이, 콘덴서용으로 사용되는 폴리프로필렌 필름을 얻기 위해 다양한 방법이 행해지고 있다. 그러나, 콘덴서의 추가적인 소형화 및 경량화의 향상을 위해서는 박막화한 폴리프로필렌 필름의 추가적인 내전압성이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 국제공개 제2009/060944호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2012-149171호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2007-246898호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 고온하에서의 내전압성을 갖고, 절연 파괴 특성이 우수하며, 극박막화가 가능한 콘덴서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 제공하는 것을 주된 목적으로 한다. 또한, 상기 콘덴서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 사용하여 얻어지는 콘덴서를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 폴리프로필렌 필름을 구성하는 폴리프로필렌의 결정 구조에 주목하였다. 그리고, 폴리프로필렌 필름 중의 폴리프로필렌 분자 사슬간의 면간격값 변화, 즉 폴리프로필렌 필름 중의 폴리프로필렌 분자 사슬간의 거리(즉, 분자 사슬 충전 상태)의 변화가 절연 파괴 특성에 크게 영향을 준다는 것을 알아내었다. 본 발명은 이러한 지견에 기초하여 완성하기에 이른 것이다.

[0010] 항 1: 폴리프로필렌 수지를 포함하는 2축 연신 폴리프로필렌 필름으로서, X선 회절에 의해 측정되는 α 정(040)면의 면간격값이 0.525~0.530nm인 콘덴서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름.

[0011] 항 2: X선 회절에 의해 측정되는 α 정의 면간격값으로부터 산출되는 a축 방향의 격자 정수가 0.665~0.675nm이

고, 또한, b축 방향의 격자 정수가 2.100~2.120nm인 항 1에 기재된 콘텐서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름.

- [0012] 항 3: 폴리프로필렌 필름의 광각 X선 회절법에 의해 측정된 α 정(040)면 반사 피크의 반값폭으로부터 Scherrer의 식을 이용해 산출한 결정자 사이즈가 13.5nm 이하인, 항 1 또는 2에 기재된 콘텐서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름.
- [0013] 항 4: 폴리프로필렌 수지가
- [0014] (1) 중량 평균 분자량이 25만~45만, 분자량 분포가 6~12인 폴리프로필렌; 및
- [0015] (2) 장쇄 분기 폴리프로필렌(2a),
- [0016] 에틸렌 함유량이 5mol% 미만의 에틸렌-프로필렌 코폴리머(2b), 및 중량 평균 분자량이 80만~140만, 분자량 분포가 3~6인 초고분자량 폴리프로필렌(2c)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 폴리머;
- [0017] 를 포함하는 항 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 콘텐서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름.
- [0018] 항 5: 폴리프로필렌 수지 내, 폴리머(2)를 10~40질량% 함유하는 항 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 콘텐서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름.
- [0019] 항 6: 항 1 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 콘텐서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 한쪽 면 또는 양면에 전극을 갖는 콘텐서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름.
- [0020] 항 7: 항 1 내지 6 중 어느 한 항에 기재된 콘텐서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 사용하여 얻어지는 콘텐서.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 콘텐서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름은 고온하에 있어서도 높은 내전압성을 가지며, 절연 파괴 특성이 우수하다.
- [0022] 또한, 본 발명의 콘텐서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 사용하여 얻어지는 콘텐서는 폴리프로필렌 필름을 박막화함으로써, 소형화 및 경량화가 가능하다.
- [0023] 또한, 본 발명의 콘텐서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 사용하여 얻어지는 콘텐서는 고온하, 고전압이 인가되는 고용량의 콘텐서로서 바람직하게 사용하는 것이 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명의 콘텐서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름은 α 정(040)면에 있어서, 특정의 면간격값을 갖는 것을 특징으로 한다. 이하, 본 발명의 콘텐서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름에 대해 상세하게 설명한다.
- [0025] 본 발명의 콘텐서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 α 정(040)면에 있어서의 면간격값으로는, 0.525~0.530nm이며, 0.525~0.529nm 정도가 보다 바람직하다. α 정(040)면에 있어서의 면간격값이 0.525nm 미만이면, 분자 사슬이 조밀하게 충전되어 형성되는 결정 격자가 지나치게 작아지고, 결과적으로 형성되는 결정자의 사이즈가 커진다. 이 때문에, 고전압이 인가되었을 때의 누출 전류가 커지는 경향이 있다. 또한, 누출 전류에 의해 발생하는 줄 발열에 의해 구조 파괴의 발생이 생겨, 내열성, 내전압성 및 절연 파괴 특성을 해치는 경향이 있다. 한편, α 정(040)면에 있어서의 면간격값이 0.530nm를 초과하면, 이미 폴리프로필렌의 α 정의 결정 구조라고 할 수 없는 「느슨한(영성한)」 분자 사슬 충전 상태가 된다. 이 때문에, 장거리 질서성을 유지할 수 없게 되어, 결정화도의 저하를 초래하며, 절연 파괴 특성을 해치는 경향이 있다.
- [0026] 상기 α 정(040)면에 있어서의 면간격값은 광각 X선 회절(XRD)법에 의해 측정된다. 보다 구체적으로는, 2축 연신 폴리프로필렌 필름 또는 그 금속화 필름의 XRD를 행하고, α 정(040)면의 회절 각도 2θ 값을 측정해, 이하의 Bragg의 식을 이용하여 산출된다.
- [0027] $2d \sin\theta = \lambda$ (1)
- [0028] [여기서, d 는 면간격값, θ 은 측정되는 회절 브래그각, λ 는 사용한 X선의 파장이다(본 발명에서는 $\lambda = 0.15418\text{nm}$ 이다).]
- [0029] 본 발명에서는 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 α 정의 회절 강도 곡선, 즉, 회절 각도 2θ 값을 측정하기 위해, 보다 구체적으로는, 리가쿠사 제조의 데스크톱 X선 회절 장치 MiniFlex300(상품명)을 이용하고, 이하의 조건에

의해 측정된다.

[0030] 출력 30kV, 10mA로 발생시킨 X선을 사용한다. 수광 모노크로미터로 단색화한 CuK α 선(파장 0.15418nm)을 슬릿으로 평행화하여, 측정 필름에 조사한다. 회절 강도는 신틸레이션 카운터를 사용하고 고니오미터를 사용해 2θ/θ 연동 주사하여 측정한다. 장치에 표준으로 부착되어 있는 통합 분말 X선 해석 소프트웨어 PDXL을 이용하고, 얻어진 데이터를 이용하여 α정의 회절 반사의 회절 각도 2θ 값을 구한다.

[0031] 또한, 상기 광각 X선 회절 측정으로부터 얻어진 α정(110)면, α정(040)면, α정(130)면 등의 복수의 결정성 회절의 면간격d를 사용하고 이하의 식(2)에 의해, 폴리프로필렌 결정의 a축, b축 및 c축의 격자 정수가 구해진다.

수학식 1

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (2)$$

[0032]

[0033] [식(2) 중, d는 α정에 있어서의 면간격값, h, k, l은 그 면간격값에 지수 부여된 α정의 밀러 지수(hkl)(α정(040)면에 그 회절선이 지수 부여된 경우에는, h=0, k=4, l=0이 된다), a는 a축의 격자 정수, b는 b축의 격자 정수, c는 c축의 격자 정수, β는 a축 및 c축이 이루는 경사각이다(α정을 단사정으로 한 경우)]

[0034] 「Polymer Handbook」, 4th ed., John Wiley & Sons(N.Y.) 1999에 의하면, 아이소택틱 폴리프로필렌의 α정(단사정) 격자 정수는 a=0.665nm, b=2.096nm, c=0.650nm, β=99.33°로 기술되어 있다. 격자 정수는 고유 값이기 때문에, 순수한 폴리프로필렌인 경우, 이 격자 정수와 거의 동일값이 될 것이지만, 본 발명에 있어서는 후술하는 바와 같이, 적어도 2종 이상의 폴리프로필렌의 블렌드 등의 효과에 의해, 내부 구조(분자 사슬 충전 상태=면간격값)가 변화하여, a-b면 격자를 확대시킨다.

[0035] 즉, 상기 식(2)에 의해 산출되는 a축의 격자 정수로는 0.665~0.675nm 정도가 바람직하고, 0.667~0.674nm 정도가 보다 바람직하다. 또한, b축의 격자 정수로는 2.100~2.120nm 정도가 바람직하고, 2.105~2.120nm 정도가 보다 바람직하다.

[0036] a축의 격자 정수를 0.665nm 이상이며, 또한 b축의 격자 정수를 2.100nm 이상으로, 「Polymer Handbook」에 기재된 표준적인 a-b면 격자의 크기보다 크게 설정하는 것이 분자 사슬이 느슨하게(영성하게) 충전되어 결과적으로 형성되는 결정자의 사이즈가 작아진다. 그 결과, 고전압이 인가되었을 때의 누출 전류가 작아지기 때문에, 높은 전압까지 누출 전류에 의한 줄 발열이 억제된다. 따라서, 얻어지는 2축 연신 폴리프로필렌 필름에 우수한 절연 파괴 특성을 부여할 수 있게 되어 바람직하다. 한편, a축의 격자 정수는 0.675nm 이하이며, 또한 b축의 격자 정수를 2.120nm 이하로 설정하는 것이 α정의 결정 구조를 유지해 둔다고 하는 관점에서 바람직하다. 이 값보다 큰 격자를 가지면, 이미 폴리프로필렌의 α정의 결정 구조라고는 할 수 없는 「느슨한(영성한)」 분자 사슬 충전 상태가 된다. 이 때문에, 장거리 질서성을 유지할 수 없게 되므로, 결과적으로 결정화도의 저하를 초래하며, 절연 파괴 특성을 해칠 우려가 있다.

[0037] 상기 식(2)에 의해 산출되는 c축의 격자 정수로는 특별히 제한되지 않으며, 「Polymer Handbook」에 기재된 그대로의 값이면 된다. 예를 들면, 0.645~0.655nm 정도가 바람직하고, 경사각 β도 동일하게 「Polymer Handbook」에 기재된 그대로의 값이면 되며, 예를 들면, 98.83~99.85° 정도이면 된다.

[0038] 본 발명의 콘텐츠용 2축 연신 폴리프로필렌 필름은 내전압성의 관점에서, 광각 X선 회절법에 의해 측정된 α정(040)면 반사 피크의 반값폭으로부터 Scherrer의 식을 이용해 산출하여 13.5nm 이하의 결정자 사이즈를 갖는 것이 바람직하다.

[0039] 본 발명에 있어서 폴리프로필렌 필름의 「결정자 사이즈」란, 광각 X선 회절법(XRD법)을 이용해 측정되는 폴리프로필렌 필름의 α정(040)면의 회절 반사 피크의 반값폭으로부터, 후술하는 Scherrer의 식을 이용해 산출되는 결정자 사이즈를 말한다.

[0040] 결정자 사이즈는 보다 바람직하게는 13.4nm 이하이고, 더욱 보다 바람직하게는 13.3nm 이하이다. 결정자 사이즈가 상기 범위인 폴리프로필렌 필름을 사용하면, 전류는 결정 내를 통과하는 경우가 없기 때문에, (예를 들면,

미세한 모래에는 물이 침투하기 어려운 것과 동일하게) 그 형태학적 효과에 의해 누출 전류가 작아진다. 그 결과, 줄 발열에 의한 구조 파괴의 발생이 억제되기 때문에, 내열성, 내전압성 및 장기간에 걸친 내열성 및 내전압성에 있어서 우수하다. 폴리프로필렌 필름의 결정자 사이즈는 폴리프로필렌 필름의 기계적 강도 및 용점을 유지하는 관점에서, 바람직하게는 10.0nm 이상이고, 보다 바람직하게는 10.5nm 이상이다. 여기서, 기계적 강도 등의 관점 및 고분자 사슬의 라멜라(절첩 결정) 두께를 고려하면, 결정자 사이즈의 하한은, 통상 10.0nm 전후인 것으로 생각된다.

[0041] 본 발명의 폴리프로필렌 필름의 「결정자 사이즈」는, 구체적으로 이하와 같이 하여 구할 수 있다. 우선, 2축 연신 폴리프로필렌 필름 또는 그 금속화 필름의 광각 X선 회절을 행하고, 얻어진 α 정(040)면의 회절 반사 피크의 반값폭을 구한다. 다음으로, 얻어진 α 정(040)면의 회절 반사 피크의 반값폭으로부터 하기 (3)식에 나타내는 Scherrer의 식을 이용해 결정자 사이즈를 구한다. 여기서, 본 발명에서 형상 인자 정수 K는 0.94를 사용하고, $\lambda = 0.15418\text{nm}$ 이다.

[0042] $D = K\lambda / (\beta \cos \theta)$ (3)

[0043] [식(3) 중, D는 결정자 사이즈(nm), K는 정수(형상 인자), λ 는 사용 X선 파장(nm), β 는 α 정(040)면의 회절 반사 피크의 반값폭, θ 는 α 정(040)면의 회절 브래그각이다]

[0044] 본 발명에서는 α 정(040)면의 회절 반사 피크를 측정하기 위해, 보다 구체적으로는 리가쿠사 제조의 데스크톱 X선 회절 장치 MiniFlex300(상품명)을 사용한다. 출력 30kV, 10mA로 발생시킨 X선을 사용한다. 수광 모노크로미터로 단색화한 CuK α 선(파장 0.15418nm)을 슬릿으로 평행화하여, 측정 필름에 조사한다. 회절 강도는 신틸레이션 카운터를 사용하고 고니오미터를 사용해 $2\theta/\theta$ 연동 주사하여 측정한다. 장치에 표준으로 부속되어 있는 통합 분말 X선 해석 소프트웨어 PDXL을 이용하고, 얻어진 데이터를 이용하여 α 정(040)면의 회절 반사 피크의 반값폭을 구한다.

[0045] 본 발명의 콘텐츠용 2축 연신 폴리프로필렌 필름은 폴리프로필렌 수지를 포함한다.

[0046] 본 발명의 콘텐츠용 2축 연신 폴리프로필렌 필름에 사용되는 폴리프로필렌 수지의 230℃에 있어서의 MFR는 연신성의 관점에서 7g/10분 이하인 것이 바람직하고, 6g/10분 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 발명의 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 두께 정밀도를 높이는 관점에서 1g/10분 이상인 것이 바람직하고, 1.5g/10분 이상인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 상기 MFR는 JIS K 7210-1999에 준거하여 측정할 수 있다.

[0047] 폴리프로필렌 수지로는 폴리프로필렌(1)과, 장쇄 분기 폴리프로필렌(2a), 에틸렌-프로필렌 코폴리머(2b) 및 초고분자량 폴리프로필렌(2c)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 폴리머(2)를 함유하는 것이 상기 α 정(040)면의 특정 면간격값을 갖는 폴리프로필렌 필름을 용이하게 얻을 수 있다는 관점에서 바람직하다.

[0048] 폴리프로필렌(1)의 중량 평균 분자량(Mw)은 25만 이상 45만 이하인 것이 바람직하다. 이러한 폴리프로필렌 수지를 사용하면 2축 연신시에 적당한 수지 유동성이 얻어지고, 캐스트 원반 시트의 두께 제어가 용이해진다. 예를 들면, 소형이며 또한 고용량형 콘텐츠용에 적합한 극박화된 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 얻는 것이 용이해지기 때문에 바람직하다. 또한, 캐스트 원반 시트 및 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 두께 편차가 발생하기 어려워지기 때문에 바람직하다. 폴리프로필렌(1)의 중량 평균 분자량(Mw)은 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 두께 균일성, 역학 특성, 열-기계 특성 등의 관점에서 27만 이상인 것이 보다 바람직하고, 29만 이상인 것이 더욱 바람직하다. 폴리프로필렌 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은 폴리프로필렌 수지의 유동성 및 극박화된 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 얻을 때의 연신성의 관점에서 40만 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0049] 폴리프로필렌(1)의 중량 평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비로서 산출되는 분자량 분포(Mw/Mn)는 6 이상 12 이하인 것이 바람직하다. 또한, 분자량 분포(Mw/Mn)는 7 이상인 것이 보다 바람직하고, 7.5 이상인 것이 더욱 바람직하다. 나아가, 분자량 분포(Mw/Mn)는 11 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 폴리프로필렌(1)을 사용하면 2축 연신시에 적당한 수지 유동성이 얻어져, 두께 편차가 없는 극박화된 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 얻는 것이 용이해지기 때문에 바람직하다. 또한, 이러한 폴리프로필렌은 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 내전압성의 관점에서도 바람직하다.

[0050] 폴리프로필렌(1)의 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정할 수 있다. GPC법에 사용되는 GPC 장치에는 특별히 제한은 없고, 폴리오레핀류의 분자량 분석이 가능한 시판의 고온형 GPC 측정기, 예를 들면, 도소 주식회사 제조, 시차 굴절계(RI) 내장형 고온 GPC 측정기, HLC-8121GPC-HT 등을 사용할 수 있다. 이 경우, 예를 들면, GPC 컬럼으로서 도소 주식회사 제조, TSKgel GMHHR-H(20)HT를 3개 연결시킨 것이 이용되고, 컬럼 온도는 140℃로 설정되며, 용리액으로서 트리클로로벤젠이 사용되

고, 유속 1.0ml/분으로 측정된다. 통상, 표준 폴리스티렌을 사용하여 검량선을 제작하고, 폴리스티렌 환산에 의해 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)을 얻는다.

- [0051] 폴리프로필렌(1)로는, 예를 들면 아이소택틱 폴리프로필렌, 신디오택틱 폴리프로필렌 등의 폴리프로필렌의 호모 폴리머 및 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 코폴리머를 들 수 있다. 내열성의 관점에서, 폴리프로필렌(1)은 아이소택틱 폴리프로필렌인 것이 바람직하고, 올레핀 중합용 촉매의 존재하에서 폴리프로필렌을 단독 중합하여 얻어지는 아이소택틱 폴리프로필렌인 것이 보다 바람직하다.
- [0052] 폴리프로필렌(1)의 메소펜타드 분율([mmmm])은 94% 이상 98% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 메소펜타드 분율은 95% 이상 97% 이하인 것이 보다 바람직하다. 폴리프로필렌(1)을 포함하는 폴리프로필렌 수지를 사용함으로써, 적당히 높은 입체 규칙성에 의해 수지의 결정성이 적당히 향상되고, 초기 내전압성 및 장기간에 걸친 내전압성이 향상된다. 한편, 캐스트 원반 시트를 성형할 때의 적당한 고화(결정화) 속도에 따라 원하는 연신성을 얻을 수 있다.
- [0053] 메소펜타드 분율([mmmm])은 고온 핵자기 공명(NMR) 측정에 의해 얻을 수 있는 입체 규칙성의 지표이다. 구체적으로는 예를 들면, 니혼 덴시 주식회사 제조, 고온형 푸리에 변환 핵자기 공명 장치(고온 FT-NMR), JNM-ECP500을 이용하여 측정할 수 있다. 관측핵은 ^{13}C (125MHz)이고, 측정 온도는 135℃, 폴리프로필렌 수지를 용해하는 용매에는 o-디클로로벤젠(ODCB:ODCB와 중수소화 ODCB의 혼합 용매(혼합비=4/1)를 사용할 수 있다. 고온 NMR에 의한 측정 방법은 예를 들면, 「일본 분석 화학·고분자 분석 연구 간담회 편저, 신판 고분자 분석 핸드북, 기노쿠니아 서점, 1995년, 제610페이지」에 기재된 방법을 참조하여 행할 수 있다.
- [0054] 측정 모드는 싱글 펄스 프로톤 브로드밴드 디커플링, 펄스 폭은 9.1μsec(45° 펄스), 펄스 간격 5.5sec, 적산 횟수 4500회, 시프트 기준은 $\text{CH}_3(\text{mmmm})=21.7\text{ppm}$ 으로 할 수 있다.
- [0055] 입체 규칙성도를 나타내는 펜타드 분율은 동방향 배열의 격자 「메소(m)」와 이방향 배열의 격자 「라세모(r)」의 5격자(펜타드) 조합(mmmm 및 mrrm 등)에서 유래하는 각 시그널의 강도 적분값에 기초하여 백분율로 계산된다. mmmm 및 mrrm 등에서 유래하는 각 시그널은 예를 들면, 「T. Hayashi et al., Polymer, 29권, 138페이지(1988)」 등을 참조하여 귀속할 수 있다.
- [0056] 230℃에 있어서의 폴리프로필렌(1)의 MFR는 연신성의 관점에서 7g/10분 이하인 것이 바람직하고, 6g/10분 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 발명의 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 두께 정밀도를 높이는 관점에서, 폴리프로필렌(1)의 MFR는 3g/10분 이상인 것이 바람직하고, 4g/10분 이상인 것이 보다 바람직하다. 여기서, MFR는 상기와 동일한 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0057] 폴리프로필렌(1)은 종래 공지의 방법을 이용하여 제조할 수 있고, 중합 방법으로는 예를 들면, 기상 중합법, 피상 중합법 및 슬러리 중합법을 들 수 있다. 중합은 1개의 중합 반응기를 이용하는 1단 중합이면 되고, 2개 이상의 중합 반응기를 이용한 다단 중합이어도 된다. 또한, 반응기 내에 수소 또는 코모노머를 분자량 조정제로서 첨가하여 중합을 행해도 된다. 중합 촉매로는 종래 공지된 지글러 나타 촉매를 사용할 수 있고, 중합 촉매에는 보조 촉매 성분이나 도너가 포함되어 있어도 된다. 폴리프로필렌(1)의 분자량, 분자량 분포 및 입체 규칙성 등은 중합 촉매 기타 중합 조건을 적절히 조정함으로써 제어할 수 있다.
- [0058] 폴리머(2)로는, 장쇄 분기 폴리프로필렌(2a), 에틸렌-프로필렌 코폴리머(2b) 및 초고분자량 폴리프로필렌(2c)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 이러한 폴리머(2)를 함유함으로써, 상이한 2종 이상의 폴리프로필렌의 블렌드 효과(1종의 상분리·상호 침수 효과)에 의해, 주폴리머인 폴리프로필렌(1)이 형성하는 분자 사슬 충전 상태가 변화한다. 그리고, 본 발명에 따른 α정(040)면의 특정 면간격값을 가지며, a-b면 결정 격자가 통상보다 확대된 폴리프로필렌 필름을 얻을 수 있으므로 바람직하다.
- [0059] 장쇄 분기 폴리프로필렌(2a)이란, 장쇄의 분기를 갖는 폴리프로필렌이다. 구체적으로는, 예를 들면, Basell사 제조의 Profax PF-814, PF-611, PF-633 및 Borealis사 제조의 Daploy HMS-PP(WB130HMS, WB135HMS 및 WB140HMS 등) 등을 예시할 수 있다.
- [0060] 230℃에 있어서의 장쇄 분기 폴리프로필렌(2a)의 MFR는 제막성의 관점에서 1g/10분 이상, 20g/10분 이하인 것이 바람직하고, 1g/10분 이상, 10g/10분 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0061] 또한, 분기쇄상 분자인 경우, 용융 장력이 높아지는 경향이 있지만, 본 발명에 사용되는 장쇄 분기 폴리프로필렌(2a)의 용융 장력은 1cN 이상, 50cN 이하인 것이 바람직하고, 10cN 이상, 40cN 이하인 것이 보다 바람직하다.

- [0062] 에틸렌-프로필렌 코폴리머(2b)는 랜덤 코폴리머, 블록 코폴리머, 그래프트 코폴리머 등 어느 코폴리머여도 되나, 입수가 용이하다는 점, 본 발명의 α 정(040)면의 특정 면간격값을 효과적으로 얻는다는 관점 등에서 랜덤 코폴리머인 것이 바람직하다.
- [0063] 에틸렌-프로필렌 코폴리머(2b)의 에틸렌 함유율은 5mol% 미만인 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 0.1mol% 이상 5mol% 미만이 바람직하고, 0.5~3mol% 정도가 보다 바람직하다. 에틸렌 함유량이 0.1mol% 이상인 것이, 본 발명의 α 정(040)면의 특정 면간격값을 효과적으로 얻기 위해 필요하고, 에틸렌 함유량이 5mol% 이상 함유되면, 결정성=융점 저하가 현저하게 커지기 때문에, 결과적으로 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 결정화도 저하를 초래하며, 절연 파괴 특성을 해칠 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [0064] 에틸렌 함유율은, 예를 들면, 푸리에 변환 핵자기 공명 장치(FT-NMR) 등을 이용하여 구한다. 본 발명에 있어서, 보다 구체적으로는 Varian사 제조, 고온 FT-NMR VNMRs-400을 이용하고, 관측핵은 ^{13}C (100.6MHz)로 측정할 수 있다.
- [0065] 측정 모드는 역 게이트드 디커플링, 시프트 기준은 프로필렌 단위 5연쇄(mmmm)(21.86ppm)할 수 있다.
- [0066] 에틸렌 함유율(mol%)은 머리-꼬리 결합 2연쇄에 기초하는 메틸렌 탄소의 시그널 적분값에서, 예를 들면, 「Y.-D. Zhang et al., Polym. J., 35권, 551페이지(2003)」 등의 기재를 참고하여 산출할 수 있다.
- [0067] 230℃에 있어서의 에틸렌-프로필렌 코폴리머(2b)의 MFR는 제막성의 관점에서 1g/10분 이상, 20g/10분 이하인 것이 바람직하고, 1g/10분 이상, 10g/10분 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0068] 초고분자량 폴리프로필렌(2c)의 중량 평균 분자량(Mw)은 80만~140만 정도가 바람직하고, 90만~120만 정도가 보다 바람직하다. 초고분자량 폴리프로필렌(2c)의 중량 평균 분자량(Mw)이 80만 이하이면, 종래의 폴리프로필렌의 분자량과 그리 큰 상위가 없기 때문에, 효과가 한정적이 되어 바람직하지 않다. 한편, 140만을 초과하면, 수지 유동성·혼련성의 관점에서 혼합되기 어려워지므로 실용상 바람직하지 않다.
- [0069] 초고분자량 폴리프로필렌(2c)의 중량 평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비로서 산출되는 분자량 분포(Mw/Mn)는 3~6 정도가 바람직하고, 3~5 정도가 바람직하다. 상기 범위로 초고분자량 폴리프로필렌(2c)의 분자량 분포(Mw/Mn)를 설정함으로써, 폴리프로필렌(1)의 분자량 분포와 가까워진다. 이 때문에, 혼화성이 양호해져, 본 발명의 α 정(040)면의 특정 면간격값을 효과적으로 얻을 수 있다.
- [0070] 상기 초고분자량 폴리프로필렌(2c)의 수평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량(Mw) 및 분자량 분포(Mw/Mn)는 상기 「폴리프로필렌(1)」과 동일한 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0071] 폴리프로필렌 수지 내 폴리머(2)의 함유 비율로는 10~40질량% 정도가 바람직하고, 20~40질량% 정도가 보다 바람직하다. 폴리프로필렌 수지 내의 폴리머(2) 함유 비율이 10질량% 이상이면, 폴리프로필렌 필름의 α 정(040)면의 면간격값을 특정 범위로 설정할 수 있어, 절연 파괴 특성이 우수하다. 한편, 폴리프로필렌 수지 내의 폴리머(2) 함유 비율이 40질량%를 초과하면, 결정화도의 저하를 초래하여, 절연 파괴 특성을 해칠 우려가 있다. 그 뿐만 아니라, 제막이 곤란해지거나, 결정 사이즈가 작아지지 않아 원하는 효과가 얻어지지 않는 등, 실용상 바람직하지 않다.
- [0072] 폴리프로필렌 수지가 폴리프로필렌(1) 및 폴리머(2)를 함유하는 경우, 폴리프로필렌(1) 및 폴리머(2)를 드라이 혹은 용융 상태로 혼합하는 것이 바람직하다. 여기서, 이들 수지는 그 중합 분말 혹은 펠렛을 믹서 등에 의해 드라이 블렌드하는 방법, 그 중합 분말 혹은 펠렛을 혼련기에 의해 용융 혼련하여 블렌드 수지를 얻는 방법 등을 포함하는 비한정적인 임의의 혼합 방법을 따라 혼합해도 된다.
- [0073] 본 발명에 있어서, 상기 폴리프로필렌(1) 및 폴리머(2) 이외의 다른 수지(이하, 「다른 수지」라고도 한다)를 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위 내에서 혼합해도 된다. 여기서, 「다른 수지」는 특별히 한정되지 않으며, 콘텐서 용도에 적합한 것으로 여겨지는 종래 공지 수지를 본 발명에 있어서도 적절히 사용할 수 있다. 다른 수지로는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리(1-부텐), 폴리이소부텐, 폴리(1-헥텐), 폴리(1-메틸헥텐) 등의 폴리프로필렌 이외의 다른 폴리올레핀; 프로필렌-부텐 공중합체, 에틸렌-부텐 공중합체 등의 α -올레핀끼리의 공중합체; 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체 등의 비닐 단량체-디엔 단량체 랜덤 공중합체; 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체 등의 비닐 단량체-디엔 단량체-비닐 단량체 공중합체 등을 들 수 있다. 이러한 다른 수지의 배합량은 폴리프로필렌 수지 100질량부에 대해 10질량부 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5질량부 이하이다.

- [0074] 본 발명의 폴리프로필렌 필름은 상기 폴리프로필렌 수지 외에, 필요에 따라 적어도 1종의 첨가제를 함유해도 된다. 첨가제는 일반적으로 폴리프로필렌 수지에 사용되는 첨가제인 한 특별히 제한되지 않는다. 이러한 첨가제에는 예를 들면, 산화 방지제, 염소 흡수제, 자외선 흡수제 등의 안정제, 활제, 가소제, 난연화제, 대전 방지제, 착색제 등이 포함된다. 이러한 첨가제를 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위 내에서 폴리프로필렌 수지 내에 첨가해도 된다.
- [0075] 「산화 방지제」는 폴리프로필렌에 대해 통상 사용되는 것인 한, 특별히 제한되지 않는다. 산화 방지제는 일반적으로 2종류의 목적으로 사용된다. 하나의 목적은 압출기 내에서의 열열화 및 산화 열화를 억제하는 것이며, 다른 목적은 필름 콘텐서로서의 장기 사용에 있어서의 열화 억제 및 콘텐서 성능의 향상에 기여하는 것이다. 압출기 내에서의 열열화 및 산화 열화를 억제하는 산화 방지제를 「1차제」라고 하고, 콘텐서 성능의 향상에 기여하는 산화 방지제를 「2차제」라고도 한다. 이들 2종류의 목적을 위해, 2종류의 산화 방지제를 사용해도 되고, 2종류의 목적을 위해, 1종류의 산화 방지제를 사용해도 된다.
- [0076] 2종류의 산화 방지제를 사용하는 경우, 폴리프로필렌 수지는 1차제로서 예를 들면, 2,6-디-tert-부틸-파라-크레졸(일반 명칭: BHT)을 폴리프로필렌 수지를 기준(100질량부)에 대해 1000ppm~4000ppm 정도 포함할 수 있다. 이 목적으로 하는 산화 방지제는 압출기 내에서의 성형 공정에서 대부분이 소비되어, 제막 성형 후의 필름 중에는 거의 잔존하지 않는다(일반적으로는 잔존량 100ppm보다 적다).
- [0077] 2차제로서 카르보닐기를 갖는 힌더드 페놀계 산화 방지제를 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 카르보닐기를 갖는 힌더드 페놀계 산화 방지제로는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-tert-부틸-5-메틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](상품명: 이르가녹스 245), 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](상품명: 이르가녹스 259), 펜타에리트리톨·테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](상품명: 이르가녹스 1010), 2,2-티오-디에틸렌비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](상품명: 이르가녹스 1035), 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트(상품명: 이르가녹스 1076), N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시-히드로신나미드)(상품명: 이르가녹스 1098) 등을 들 수 있다. 이 중에서도 고분자량이고, 폴리프로필렌과의 상용성이 풍부하며, 저휘발성이면서 내열성이 우수한 펜타에리트리톨·테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트]가 가장 바람직하다.
- [0078] 카르보닐기를 갖는 힌더드 페놀계 산화 방지제는 압출기 내에서 적잖이 소비되는 것을 고려해, 폴리프로필렌 수지의 총량에 기초하여, 바람직하게는 2000ppm 이상 7000ppm 이하, 보다 바람직하게는 3000ppm 이상 7000ppm 이하의 양으로 폴리프로필렌 수지 내에 포함된다.
- [0079] 폴리프로필렌 수지가 1차제를 포함하지 않는 경우, 카르보닐기를 갖는 힌더드 페놀계 산화 방지제를 보다 많이 사용할 수 있다. 이 경우, 압출기 내에 있어서의 카르보닐기를 갖는 힌더드 페놀계 산화 방지제의 소비량이 증가하는 점에서, 카르보닐기를 갖는 힌더드 페놀계 산화 방지제는 폴리프로필렌 수지 100질량부를 기준으로 3000ppm 이상 8000ppm 이하의 양으로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0080] 본 발명에서는 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 장기 사용시에 있어서의 경시적으로 진행되는 열화를 억제할 목적으로, 카르보닐기를 갖는 힌더드 페놀계 산화 방지제(2차제)를 1종류 이상 함유하는 것이 바람직하다. 당해 2차제의 필름 중의 함유량은 폴리프로필렌 수지의 총량에 기초하여, 1000ppm 이상 6000ppm 이하인 것이 바람직하고, 1500ppm 이상 6000ppm 이하인 것이 바람직하다.
- [0081] 폴리프로필렌과 분자 레벨로 상용성이 양호한 카르보닐기를 갖는 힌더드 페놀계 산화 방지제를 최적인 특정 범위의 양을 함유시킨 필름 콘텐서는 높은 내전압 성능을 유지한 채로, 매우 고온의 장기 시험에 있어서도 정전용량을 저하시키지 않으며(열화가 진행되지 않으며), 장기 내용성이 향상되므로 바람직하다.
- [0082] 「염소 흡수제」는 폴리프로필렌에 대해 통상 사용되는 것인 한, 특별히 제한되지 않는다. 염소 흡수제로서 예를 들면, 스테아르산칼슘 등의 금속 비누 등을 예시할 수 있다.
- [0083] 「자외선 흡수제」는 폴리프로필렌에 대해 통상 사용되는 것인 한, 특별히 제한되지 않는다. 자외선 흡수제로서 예를 들면, 벤조트리아졸(BASF 제조 Tinuvin 328 등), 벤조페논(Cytec 제조 Cysorb UV-531 등), 히드록시벤조에이트(Ferro 제조 UV-CHEK-AM-340 등) 등을 예시할 수 있다.
- [0084] 「활제」는 폴리프로필렌에 대해 통상 사용되는 것인 한, 특별히 제한되지 않는다. 활제로서 예를 들면, 제1급 아미드(스테아르산아미드 등), 제2급 아미드(N-스테아릴스테아르산아미드 등), 에틸렌비스아미드(N,N'-에틸렌

비스스테아르산아미드 등) 등을 예시할 수 있다.

- [0085] 「가소제」는 폴리프로필렌에 대해 통상 사용되는 것인 한, 특별히 제한되지 않는다. 가소제로서 예를 들면, 폴리프로필렌 랜덤 공중합체 등을 예시할 수 있다.
- [0086] 「난연화제」는 폴리프로필렌에 대해 통상 사용되는 것인 한, 특별히 제한되지 않는다. 난연화제로서 예를 들면, 할로겐 화합물, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 인산염, 보레이트, 안티몬 산화물 등을 예시할 수 있다.
- [0087] 「대전 방지제」는 폴리프로필렌에 대해 통상 사용되는 것인 한, 특별히 제한되지 않는다. 대전 방지제로서 예를 들면, 글리세린모노에스테르(글리세린모노스테아레이트 등), 에톡시화된 제2급 아민 등을 예시할 수 있다.
- [0088] 「착색제」는 폴리프로필렌에 대해 통상 사용되는 것인 한, 특별히 제한되지 않는다. 착색제로서 예를 들면, 카드름, 크롬 함유 무기 화합물에서 아조, 퀴나크리돈 유기 안료의 범위까지 예시할 수 있다.
- [0089] 본 발명에 있어서 폴리프로필렌 수지가 폴리프로필렌(1) 및 폴리머(2)를 포함하고, 폴리프로필렌 수지를 혼합하여 사용하는 경우, 혼합 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 분말상 혹은 펠렛상의 각 수지를 믹서 등에 의해 드라이 블렌드하는 방법, 분말상 혹은 펠렛상의 각 수지를 혼련기 내에서 용융 혼련함으로써 블렌드 수지를 얻는 방법 등을 들 수 있다.
- [0090] 사용할 수 있는 믹서에는 특별히 제한이 없고, 헨셀 믹서, 리본 블렌더, 뱅버리 믹서 등을 사용할 수 있다. 또한, 사용할 수 있는 혼련기에도 특별히 제한은 없고, 1축 스크류 타입, 2축 스크류 타입, 또는 그 이상의 다축 스크류 타입 중 어느 것을 사용할 수도 있다. 2축 이상의 스크류 타입인 경우, 동방향 또는 이방향 회전 중 어느 혼련 타입도 사용할 수 있다.
- [0091] 용융 혼련에 의한 블렌드의 경우에는 양호한 혼련만 얻을 수 있으면 혼련 온도에도 특별히 제한은 없지만, 일반적으로는 200~300℃의 범위이며, 230~270℃가 바람직하다. 지나치게 높은 온도에서 혼련을 행하면, 수지의 열화를 초래하는 경우가 있기 때문에 바람직하지 않다. 수지의 혼련 혼합시의 열화를 억제하기 위해, 혼련기 내에 질소 등의 불활성 가스를 퍼지해도 된다. 용융 혼련된 수지는 주지된 조립기를 이용하여 적당한 크기로 펠렛화함으로써, 혼합 폴리프로필렌 원료 수지 펠렛을 얻을 수 있다.
- [0092] 본 발명에 있어서의 폴리프로필렌 수지 내에 포함되는 중합 촉매 잔사 등에서 기인하는 총 회분은 전기 특성을 향상시키기 위해 가능한 한 적은 것이 바람직하다. 총 회분은 폴리프로필렌 수지를 기준(100질량부)으로서 200ppm 이하인 것이 바람직하고, 100ppm 이하인 것이 보다 바람직하며, 75ppm 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0093] 본 발명의 2축 연신 폴리프로필렌 필름은 상기 폴리프로필렌 수지를 통상의 방법에 따라 2축 연신함으로써 얻을 수 있다. 본 발명에서는 우선, 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 제조하기 위한 「연신 전의 캐스트 원반 시트」를 공지된 방법을 사용하여 성형하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 폴리프로필렌 수지 펠렛, 드라이 혼합된 폴리프로필렌 수지 펠렛 및/또는 분말, 또는 미리 용융 혼련하여 제조한 혼합 폴리프로필렌 수지 펠렛류를 압출기에 공급하고, 가열 용융하여, 여과 필터를 통과시킨 후, 170℃~320℃, 바람직하게는 200℃~300℃로 가열 용융하여 T다이로부터 용융 압출하고, 통상 80℃~140℃, 바람직하게는 90℃~120℃, 보다 바람직하게는 90℃~105℃로 유지된 적어도 1개 이상의 금속 드럼에서 냉각, 고화시킴으로써, 미연신의 캐스트 원반 시트를 성형할 수 있다. 상기 캐스트 원반 시트의 두께는 0.05mm~2mm인 것이 바람직하고, 0.1mm~1mm인 것이 보다 바람직하다.
- [0094] 2축 연신 폴리프로필렌 필름은 상기 폴리프로필렌 캐스트 원반 시트에 연신 처리를 행하여 제조할 수 있다. 연신은 세로 및 가로에 2축으로 배향시키는 2축 연신이 행해지고, 연신 방법으로는 동시 또는 순차 2축 연신 방법을 들 수 있지만, 순차 2축 연신 방법이 바람직하다. 순차 2축 연신 방법으로는 예를 들면, 우선 캐스트 원반 시트를 100~160℃의 온도로 유지하며, 속도차를 갖는 롤 사이에 통과시켜 진행 방향으로 3~7배로 연신하고, 즉시 실온으로 냉각한다. 계속해서, 당해 연신 필름을 텐터로 유도하여 160℃ 이상의 온도에서 폭방향으로 3~11배로 연신한 후, 완화, 열고정을 실시하고 권취한다. 권취된 필름은 20~45℃ 정도의 분위기 중에서 에이징 처리가 실시된 후, 원하는 제품 폭으로 재단할 수 있다.
- [0095] 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 두께는 소형이며 대용량형 콘텐서 소자를 얻는 점에서 1~7μm인 것이 바람직하다. 두께가 1.5μm 이상인 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 사용하는 2축 연신 폴리프로필렌 필름은 극박화되어 있는 것이 바람직하고, 그 두께는 6μm 이하인 것이 바람직하며, 5μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 필름의 두께는 예를 들면, 종이 두께 측정기, 마이크로미터(JIS-B7502) 등을 이용해, JIS-C2330에 준거하여 측정할 수 있다.

- [0096] 이러한 연신 공정에 의해 기계적 강도, 강성이 우수한 필름이 되고, 또한, 표면의 요철도 보다 명확화되어 미세하게 조면화된 연신 필름이 된다. 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 표면에는 권취 적성을 향상시키면서, 콘텐서 특성도 양호하게 하는 적당한 표면 조도를 부여하는 것이 바람직하다.
- [0097] 2축 연신 폴리프로필렌 필름은 적어도 다른 한쪽의 표면에 있어서, 그 표면 조도가 중심선 평균 조도(Ra)로 0.03 μ m 이상 0.08 μ m 이하인 것이 바람직하고, 또한, 최대 높이(Rz, 구 JIS 정의에서의 Rmax)로 0.3 μ m 이상 0.8 μ m 이하로 미세 조면화되어 있는 것이 바람직하다. Ra 및 Rz가 상술한 바람직한 범위에 있는 경우, 표면은 미세하게 조화된 표면이 될 수 있고, 콘텐서 가공시에 소자 권취 가공에 있어서, 권취 주름이 발생하기 어려워, 바람직하게 권취할 수 있다. 또한, 필름끼리의 사이도 균일한 접촉이 가능해지기 때문에, 내전압성 및 장기간에 걸친 내전압성도 향상시킬 수 있다.
- [0098] 여기서, 「Ra」 및 「Rz」(구 JIS 정의의 Rmax)란, 예를 들면, JIS-B0601:2001 등에 정해져 있는 방법에 따라 일반적으로 널리 사용되고 있는 측정식 표면 조도계(예를 들면, 다이아몬드칩 등에 의한 측정식 표면 조도계)를 이용해 측정된 값을 말한다. 「Ra」 및 「Rz」는 보다 구체적으로는 예를 들면, 도쿄 정밀사 제조, 삼차원 표면 조도계 서프컴 1400D-3DF-12형을 이용해 JIS-B0601:2001에 정해져 있는 방법에 준거하여 구할 수 있다.
- [0099] 필름 표면에 미세한 요철을 형성하는 방법으로는 엠보스법, 에칭법 등, 공지된 각종 조면화 방법을 채용할 수 있고, 그 중에서도, 불순물의 혼입 등의 필요가 없는 β 정을 사용한 조면화법이 바람직하다. β 정의 생성 비율은 일반적으로는 캐스트 온도 및 캐스트 스피드를 변경함으로써 제어할 수 있다. 또한, 종연신 공정의 롤 온도에 의해 β 정의 용해/전이 비율을 제어할 수 있고, 이들 β 정 생성과 그 용해/전이의 2개 파라미터에 대해 최적인 제조 조건을 선택함으로써, 미세한 조표면성을 얻을 수 있다.
- [0100] 2축 연신 폴리프로필렌 필름에는 금속 증착 가공 공정 등의 후속 공정에 있어서의 접착 특성을 높일 목적으로, 연신 및 열고정 공정 종료 후에 온라인 또는 오프라인에서 코로나 방전 처리를 행할 수 있다. 코로나 방전 처리는 공지된 방법을 이용해 행할 수 있다. 분위기 가스로는 공기, 탄산 가스, 질소 가스 및 이들의 혼합 가스를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0101] 본 발명의 2축 연신 폴리프로필렌 필름은 한쪽 면 또는 양면에 전극을 형성할 수 있다. 전극을 형성하는 공정으로는 2축 연신된 폴리프로필렌 필름의 한쪽 면에 금속 증착막을 형성하는 방법을 들 수 있다. 2축 연신 폴리프로필렌 필름에 금속 증착막을 형성하는 방법으로는 예를 들면, 진공 증착법, 스퍼터링법 등을 들 수 있고, 생산성이나 경제성 등의 점에서는 진공 증착법이 바람직하다. 진공 증착법에 의해 금속 증착막을 형성하는 경우에는 도가니 방식, 와이어 방식 등 공지된 방식에서 적절히 선택되어 행해진다. 금속 증착막을 구성하는 금속으로는 아연, 납, 은, 크롬, 알루미늄, 구리, 니켈 등의 단체 금속, 이들 금속에서 선택되는 복수종의 금속으로 이루어지는 혼합물 또는 합금 등을 사용할 수 있다. 환경면, 경제성 및 필름 콘텐서 성능, 특히 정전 용량이나 절연 저항의 온도 특성 및 주파수 특성 등의 점에서는 금속 증착막을 구성하는 금속으로서 아연 및 알루미늄에서 선택되는 단체 금속, 금속 혼합물 또는 합금을 채용하는 것이 바람직하다.
- [0102] 금속 증착막의 막저항은 콘텐서의 전기 특성의 점에서, 1~100 $\Omega/\square$ 이 바람직하다. 이 범위 내에서도 높은 것이 셀프 힐링(자기 수복) 특성의 점에서 바람직하고, 막저항은 5 $\Omega/\square$ 이상인 것이 보다 바람직하며, 10 $\Omega/\square$ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 콘텐서 소자로서의 안전성의 점에서, 막저항은 50 $\Omega/\square$ 이하인 것이 보다 바람직하며, 30 $\Omega/\square$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 금속 증착막의 막저항은 예를 들면, 당업자에게 주지된 2단자법에 의해 금속 증착 중에 측정할 수 있다. 금속 증착막의 막저항은 예를 들면, 증발원의 출력을 조정하여 증발량을 조절함으로써 조절할 수 있다.
- [0103] 필름의 한쪽 면에 금속 증착막을 형성할 때, 필름을 권회했을 때 콘텐서가 되도록 필름의 다른 한쪽의 단부로부터 일정폭은 증착되지 않고 절연 마진이 형성된다. 또한, 금속화 폴리프로필렌 필름과 메탈리콘 전극의 접합을 강고하게 하기 위해, 절연 마진과 반대의 단부에 헤비 엣지 구조를 형성하는 것이 바람직하고, 헤비 엣지의 막저항은 통상 1~8 $\Omega/\square$ 이고, 1~5 $\Omega/\square$ 인 것이 바람직하다.
- [0104] 형성하는 금속 증착막의 마진 패턴에는 특별히 제한은 없지만, 필름 콘텐서의 보안성 등의 점에서는 그물 패턴, T마진 패턴 등의, 이른바 특수 마진을 포함하는 패턴으로 하는 것이 바람직하다. 특수 마진을 포함하는 패턴으로 금속 증착막을 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 한쪽 면에 형성하면, 얻어지는 필름 콘텐서의 보안성이 향상되어, 필름 콘텐서의 파괴나 쇼트를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 마진을 형성하는 방법으로는 증착시에 테이프에 의해 마스크를 실시하는 테이프법, 오일의 도포에 의해 마스크를 실시하는 오일법 등, 공지된 방법을 아무런 제한 없이 사용할 수 있다.

- [0105] 전극을 형성한 2축 연신 폴리프로필렌 필름은 필름의 장척 방향을 따라 권취하는 권취 가공을 거쳐, 금속화 폴리프로필렌 필름 콘덴서로 가공된다. 즉, 본 발명에서는 상기와 같이 제조된 금속화 폴리프로필렌 필름 2장을 1쌍으로 하여 금속 증착막과 폴리프로필렌 필름이 교대로 적층되도록 겹쳐 권회한다. 그 후, 양단면에 금속 용사에 의해 한 쌍의 메탈리콘 전극을 형성하여 필름 콘덴서 소자를 제조하는 공정에 의해 금속화 폴리프로필렌 필름 콘덴서가 얻어진다.
- [0106] 필름 콘덴서 소자를 제조하는 공정에서는 필름의 권취 가공이 행해진다. 예를 들면, 금속 증착부와 폴리프로필렌 필름이 교대로 적층되도록, 나아가서는 절연 마진부가 반대측이 되도록 2장을 1쌍으로 한 금속화 폴리프로필렌 필름을 겹쳐 권회한다. 이 때, 2장을 1쌍으로 한 금속화 폴리프로필렌 필름을 1~2mm 어긋나게 하여 적층하는 것이 바람직하다. 사용하는 권회기는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 주식회사 가이도 제작소 제조의 자동 권취기 3KAW-N2형 등을 이용할 수 있다.
- [0107] 편평형 콘덴서 소자를 제작하는 경우, 권회 후, 통상 얻어진 권회물에 대해 프레스가 실시된다. 프레스에 의해 필름 콘덴서 소자의 타이트한 권취·소자 성형을 촉진한다. 층간 겹의 제어·안정화를 실시하는 점에서, 가해지는 압력은 폴리프로필렌 필름의 두께 등에 따라 그 최적값은 바뀌지만, 2~20kg/cm²이다.
- [0108] 계속해서, 권회물의 양단면에 금속을 용사하여 메탈리콘 전극을 형성함으로써, 필름 콘덴서 소자를 제조한다.
- [0109] 금속화 폴리프로필렌 필름 콘덴서 소자에 대해, 추가로 소정의 열처리가 실시된다. 즉, 본 발명에서는 필름 콘덴서 소자에 대해, 80~115℃의 온도로 1시간 이상의 진공하에서 열처리를 실시하는 공정(이하, 「열 에이징」이라고 칭하는 경우가 있다)을 포함한다.
- [0110] 필름 콘덴서 소자에 대해 열처리를 실시하는 상기 공정에 있어서, 열처리 온도는 통상 80℃ 이상이고, 90℃ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 열처리 온도는 통상 130℃ 이하이고, 125℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 상기 온도로 열처리를 실시함으로써 열 에이징의 효과가 얻어진다. 구체적으로는, 금속화 폴리프로필렌 필름에 기초하는 콘덴서 소자를 구성하는 필름간의 공극이 감소하여, 코로나 방전이 억제되고, 게다가 금속화 폴리프로필렌 필름의 내부 구조가 변화되고 결정화가 진행된다. 그 결과, 내전압성이 향상되는 것으로 생각된다. 열처리 온도가 소정 온도보다 낮은 경우에는 열 에이징에 의한 상기 효과가 충분히 얻어지지 않는다. 한편, 열처리 온도가 소정 온도보다 높은 경우에는 폴리프로필렌 필름에 열분해나 산화 열화 등이 생기는 경우가 있다.
- [0111] 필름 콘덴서 소자에 대해 열처리를 실시하는 방법으로는, 예를 들면, 진공 분위기하에서 항온조를 이용하는 방법이나 고주파 유도 가열을 이용하는 방법 등을 포함하는 공지의 방법에서 적절히 선택해도 된다. 구체적으로는, 항온조를 이용하는 방법을 채용하는 것이 바람직하다.
- [0112] 열처리를 실시하는 시간은 기계적 및 열적인 안정을 얻는 점에서 1시간 이상으로 하는 것이 바람직하고, 10시간 이상으로 하는 것이 보다 바람직하지만, 열 주름이나 패턴 형성 등의 성형 불량을 방지하는 점에서, 20시간 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0113] 열 에이징을 실시한 필름 콘덴서 소자의 메탈리콘 전극에는 통상, 리드선이 용접된다. 또한, 내후성을 부여하고, 특히 습도 열화를 방지하기 위해, 콘덴서 소자를 케이스에 봉입하여 예폭시 수지로 포팅하는 것이 바람직하다.
- [0114] 본 발명의 방법에 의해 얻어지는 콘덴서 소자는 금속화 폴리프로필렌 필름에 기초하는 소형이며 대용량형 필름 콘덴서 소자로서, 고온하에서의 높은 내전압성 및 고온하에서의 장기 내용성을 갖는 것이다.
- [0115] 실시예
- [0116] 이어서, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 이들 예는 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명을 한정하는 것은 전혀 아니다. 또한, 특별히 언급하지 않는 이상, 예 중의 「부」 및 「%」는 각각 「질량부」 및 「질량%」를 나타낸다.
- [0117] 각 물성값인 수평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량(Mw), 분자량 분포(Mw/Mn), 메소펜타드 분율([mmmm]), 멜트 플로우 레이트(MFR) 및 에틸렌 함유율을 이하의 측정 방법에 의해 측정하였다.
- [0118] 여기서, 하기 폴리프로필렌 수지의 물성값은 원료 수지(펠렛) 형태에서의 값이다. 또한, 폴리프로필렌(1)은 산화 방지제(1차제)로서 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸(일반 명칭: BHT)을 2000ppm, 카르보닐기를 갖는 힌더드 페놀계 산화 방지제(2차제)로서 펜타에리트리톨·테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](상품명: 이르가녹스 1010)를 5000~6500ppm 함유한다.

- [0119] 〈수평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량(Mw) 및 분자량 분포(Mw/Mn)〉
- [0120] 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 이하의 조건에서 각 수지의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(Mw/Mn)를 측정하였다.
- [0121] 도소 주식회사 제조, 시차 굴절계(RI) 내장 고온 GPC 장치인 HLC-8121GPC-HT형을 사용하였다. 컬럼으로서, 도소 주식회사 제조의 TSKgel GMHHR-H(20)HT를 3개 연결하여 사용하였다. 140℃의 컬럼 온도에서 용리액으로서 트리클로로벤젠을 1.0ml/min의 유속으로 흘려 측정하였다. 검량선을 도소 주식회사 제조의 표준 폴리스티렌을 사용하여 제작하고, 측정된 분자량 값을 폴리스티렌 값으로 환산하여 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)을 얻었다. 이 Mw와 Mn의 값을 이용하여 분자량 분포(Mw/Mn)를 얻었다.
- [0122] 〈메소펜타드 분율([mmmm])의 측정〉
- [0123] 폴리프로필렌을 용매에 용해하고, 고온형 푸리에 변환 핵자기 공명 장치(고온 FT-NMR)를 이용하여 이하의 조건에서 메소펜타드 분율([mmmm])을 구하였다.
- [0124] 측정기: 니혼 덴시 주식회사 제조, 고온 FT-NMR JNM-ECP500
- [0125] 관측핵: ^{13}C (125MHz)
- [0126] 측정 온도: 135℃
- [0127] 용매: 오르토-디클로로벤젠(ODCB: ODCB와 중수소화 ODCB의 혼합 용매(4/1))
- [0128] 측정 모드: 싱글 펄스 프로톤 브로드밴드 디커플링
- [0129] 펄스 폭: 9.1 μsec (45° 펄스)
- [0130] 펄스 간격: 5.5sec
- [0131] 적산 횟수: 4500회
- [0132] 시프트 기준: $\text{CH}_3(\text{mmmm})=21.7\text{ppm}$
- [0133] 5격자(펜타드) 조합([mmmm]이나 mrrm 등)에서 유래하는 각 시그널의 강도 적분값으로부터 백분율(%)로 산출하였다. [mmmm]이나 mrrm 등에서 유래하는 각 시그널의 귀속에 관해, 예를 들면 「T. Hayashi et al., Polymer, 29권, 138페이지(1988)」 등의 스펙트럼의 기재를 참고로 하였다.
- [0134] 〈멜트 플로우 레이트(MFR)의 측정〉
- [0135] JIS K 7210-1999에 준거하여 230℃에서 측정하였다.
- [0136] 〈에틸렌 함유율의 측정〉
- [0137] 에틸렌 함유율은 푸리에 변환 핵자기 공명 장치(FT-NMR)를 사용하고, 이하의 조건에서 구하였다.
- [0138] 측정기: Varian사 제조, 고온 FT-NMR VNMRS-400
- [0139] 관측핵: ^{13}C (100.6MHz)
- [0140] 측정 모드: 역 게이티드 디커플링
- [0141] 시프트 기준: 프로필렌 단위 5연쇄([mmmm])(21.86ppm)
- [0142] 에틸렌 함유율(mol%)은 머리-꼬리 결합 2연쇄에 기초하는 메틸렌 탄소의 시그널 적분값에서, 예를 들면, 「Y.-D. Zhang et al., Polym. J., 35권, 551페이지(2003)」 등의 기재를 참고하여 산출하였다.
- [0143] [실시예 1]
- [0144] 폴리프로필렌(1)($\text{Mw}=31\times 10^4$, $\text{Mw/Mn}=8.6$, $\text{mmmm}=95\text{mol}\%$, $\text{MFR}=4.6\text{g}/10\text{min}$)에 장쇄 분기 폴리프로필렌(2a)로서 Borealis사 제조의 Daploy HMS-PP, WB135HM($\text{MFR}=2.5\text{g}/10\text{min}$, 용융 장력=32cN)을 표 1에 나타낸 함유 비율로 혼합하여, 혼합 드라이 블렌드체를 얻었다. 얻어진 드라이 블렌드체를 지엠 엔지니어링사 제조의 단축 압출기(GM65-32 압출기)에 공급하고, 수지 온도 250℃의 온도에서 용융해, T다이를 사용해서 압출한 후, 급속 드럼에 감아 고화시켜, 두께 약 250 μm 의 캐스트 원반 시트를 제작하였다. 계속해서 이 미연신 캐스트 원반 시트를

브루크너사 제조 배치식 연구용 2축 연신 장치(KARO IV 라보스트레처)로 165℃의 온도에서 진행 방향으로 5배로 연신한 후, 즉시 횡방향으로 10배로 연신하여, 두께 5 μ m의 얇은 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

[0145] 표 2는 표 1의 배합에서 얻은 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 물성값이다.

[0146] [실시예 2]

[0147] 실시예 1의 장쇄 분기 폴리프로필렌(2a)의 배합량을 표 1을 따라 변경하여 혼합한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 두께 5 μ m의 얇은 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

[0148] 표 2는 표 1의 배합에서 얻어진 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 물성값이다.

[0149] [실시예 3]

[0150] 실시예 1의 장쇄 분기 폴리프로필렌(2a)를 대신하여, 에틸렌-프로필렌 코폴리머(2b)로서 에틸렌 함유율 2.5mol %이며, MFR가 6g/10min, $M_w = 16 \times 10^4$, $M_w/M_n = 3$ 인 일본 폴리프로필렌사 제조의 노바텍 PP, BC03B(에틸렌-프로필렌 랜덤 코폴리머)를 혼합한 이외에는, 표 1의 배합에 따라 실시예 2와 동일하게 하여, 두께 5 μ m의 얇은 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

[0151] 표 2는 표 1의 배합에서 얻어진 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 물성값이다.

[0152] [실시예 4]

[0153] 실시예 1의 장쇄 분기 폴리프로필렌(2a)를 대신하여, 초고분자량 폴리프로필렌(2c)로서 $M_w = 109 \times 10^4$, $M_w/M_n = 5$ 의 수지를 혼합한 이외에는, 표 1의 배합에 따라 실시예 1과 동일하게 하여, 두께 5 μ m의 얇은 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다. 여기서, 초고분자량 폴리프로필렌(2c)는 하기 방법에 의해 제조하였다.

[0154] <초고분자량 폴리프로필렌(2c)의 제조>

[0155] 고압 중합조를 이용하여 프로필렌 중합체를 얻었다. 내용적 1리터의 중합기에 용매로서 헵탄, 촉매로서 디에테르계 지글러·나타 촉매 15mg, 보조 촉매로서 트리이소부틸알루미늄을 사용하였다. 전체량 500ml로 하고, 프로필렌압을 5기압으로 조정하였다. 반응기 온도 50℃에서 1시간 중합한 후, 소량의 에탄올로 반응 정지하고, 프로필렌을 퍼지하였다. 그 후, 분말을 분리하고, 자일렌/메탄올에 의해 재침전 후, 80℃에서 하룻밤 감압 건조시킴으로써, 폴리프로필렌 중합체를 얻었다.

[0156] 표 2는 표 1의 배합에서 얻어진 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 물성값이다.

[0157] [비교예 1]

[0158] 수지로서 폴리프로필렌(1)만을 사용한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 두께 5 μ m의 얇은 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

[0159] 표 2는 표 1의 배합에서 얻어진 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 물성값이다.

[0160] [비교예 2]

[0161] 실시예 1의 장쇄 분기 폴리프로필렌(2a)의 배합량을 표 1을 따라 변경하여 혼합한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 두께 5 μ m의 얇은 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 얻었다.

[0162] 표 2는 표 1의 배합에서 얻어진 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 물성값이다.

[0163] [비교예 3]

[0164] 실시예 3의 초고분자량 폴리프로필렌(2c)의 배합을 표 1을 따라 변경하여 혼합한 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여, 2축 연신 폴리프로필렌 필름을 얻으려 하였으나, 얇은 필름을 얻기에 이르지 않았다.

[0165] 표 2에 결과를 기재한다.

표 1

	수지 함유 비율(질량%)			
	폴리프로필렌 (1)	장쇄 분기 폴리프로필렌 (2a)	에틸렌-프로필렌 코폴리머 (2b)	초고분자량 폴리프로필렌 (2c)
실시예 1	90	10	-	-
실시예 2	80	20	-	-
실시예 3	80	-	20	-
실시예 4	65	-	-	35
비교예 1	100	-	-	-
비교예 2	98	2	-	-
비교예 3	45	-	-	55

[0166]

[0167] [특성값의 측정 방법 등]

[0168] 실시예 및 비교예에 있어서의 특성값의 측정 방법 등은 이하와 같다.

[0169] 〈필름의 두께〉

[0170] 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 두께는 마이크로 미터(JIS-B7502)를 이용하고, JIS-C2330에 준거하여 측정하였다.

[0171] 〈결정자 사이즈 및 α정(040면)의 면간격값의 측정, 및 격자 정수의 산출〉

[0172] 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 결정자 사이즈 및 면간격값의 측정은 XRD(광각 X선 회절) 장치를 이용하여, 이하와 같이 측정하였다.

[0173] 측정기: 리가쿠사 제조의 데스크톱 X선 회절 장치 MiniFlex300

[0174] X선 발생 출력: 30kV, 10mA

[0175] 조사 X선: 모노크로미터 단색화 CuK α 선(파장 0.15418nm)

[0176] 검출기: 신틸레이션 카운터

[0177] 고니오미터 주사: 2θ/θ 연동 주사

[0178] 얻어진 데이터로부터 해석 컴퓨터를 이용하고 장치 표준 부속의 통합 분말 X선 해석 소프트웨어 PDXL을 이용해, 회절 강도 곡선을 얻었다.

[0179] 결정자 사이즈는 α정(040)면의 회절 반사 피크의 반값폭을 산출하였다. 얻어진 α정(040)면의 회절 반사 피크의 반값폭으로부터 하기 (1)식의 Scherrer의 식을 이용하여, 결정자 사이즈를 구하였다. 여기서, 본 발명에서는 형상 인자 정수 K는 0.94를 이용하였다.

[0180] $D = K\lambda / (\beta \cos \theta)$ (3)

[0181] [여기서, D는 결정자 사이즈(nm), K는 정수(형상 인자), λ는 사용 X선 파장(nm), β는 α정(040)면의 회절 반사 피크의 반값폭, θ은 α정(040)면의 회절 브랙각이다]

[0182] 또한, α정(040)면에 있어서의 면간격값은 XRD 실험에 의해 얻어진 α정(040)면의 회절 반사 피크의 회절 각도 2θ 값을 측정하고, 이하의 Bragg의 식을 이용하여 산출하였다.

[0183] $2d \sin \theta = \lambda$ (1)

[0184] [여기서, d는 면간격값, θ은 측정된 회절 각도, λ는 사용한 X선의 파장이다(본 발명에서는 λ=0.15418nm이다).]

[0185] 또한, XRD 측정으로부터 얻어진 α정(110)면, α정(040)면, α정(130)면 등의 복수의 결정성 회절의 면간격값d를 이용하고, 이하의 식(2)에 의해 폴리프로필렌 결정의 a축, b축 및 c축의 격자 정수를 구하였다.

수학식 2

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (2)$$

[0186]

[0187]

[식(2) 중, d는 a 정에 있어서의 면간격값, h, k, l은 그 면간격값에 지수 부여된 a 정(040)면에 그 회절선이 지수 부여된 경우에는 h=0, k=4, l=0이 된다), a는 a축의 격자 정수, b는 b축의 격자 정수, c는 c축의 격자 정수, β는 a축 및 c축이 이루는 경사각이다(a 정을 단사정으로 한 경우)]

[0188]

〈절연 파괴 전압〉

[0189]

JIS C2330(2001) 7.4.11.2 B법(평균 전극법)을 따라, 교류(ac) 전원을 사용해, 100℃에서 절연 파괴 전압값을 측정하였다. 12회 측정의 평균 절연 파괴 전압값(V_{AC})을 필름의 두께(μm)로 나누어, 상위 2회 및 하위 2회의 값을 제외한 8회의 평균값을 절연 파괴 전압(V_{AC}/μm)으로 하였다.

[0190]

여기서, 100℃에서의 절연 파괴 전압은 230V_{AC}/μm 이상인 경우, 절연 파괴 특성에 있어서 극히 우수하다.

표 2

	두께 (μm)	결정자 사이즈 (nm)	d ₀₄₀ (nm)	L _a (nm)	L _b (nm)	절연 파괴 전압 (V _{AC} /μm)
실시예 1	5	13.5	0.526	0.667	2.105	237
실시예 2	5	13.1	0.530	0.670	2.120	264
실시예 3	5	13.5	0.527	0.668	2.110	247
실시예 4	5	13.0	0.528	0.669	2.112	261
비교예 1	5	14.3	0.520	0.666	2.09	220
비교예 2	5	14.2	0.523	0.665	2.10	215
비교예 3	제막 불가					

[0191]

[0192]

〈결과와 고찰〉

[0193]

실시예 1, 2, 3 및 4로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 2축 연신 폴리프로필렌 필름은 100℃의 고온하에서 높은 절연 파괴 전압값을 갖고 있는 필름이다. 이 때문에, 내열·고내전압 성능이 우수한 콘덴서용 필름으로서 극히 바람직한 것이었다.

[0194]

한편, 종래 기술에 기초하는 폴리프로필렌 수지의 구성인 경우, 2축 연신 폴리프로필렌 필름의 a 정(040)면의 면간격값이 본 발명의 범위 밖이 되어, 절연 파괴 전압값이 떨어지는 것이었다(비교예 1).

[0195]

또한, 폴리프로필렌 수지 내에 장쇄 분기 폴리프로필렌(2a)를 포함하는 경우에 있어서도, a 정(040)면의 면간격값이 작고, 본 발명의 범위 밖이 되는 경우에는 절연 파괴 전압값이 떨어지는 것이었다(비교예 2).

산업상 이용가능성

[0196]

본 발명의 콘덴서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름은 절연 파괴 전압이 우수하므로, 이 필름을 사용하여 콘덴서를 제조함으로써, 고온하에서의 내전압성, 특히 초기 내전압성 및 장기 내전압성의 향상이 기대된다. 또한, 본 발명의 콘덴서용 2축 연신 폴리프로필렌 필름은 절연 파괴 전압이 우수함과 함께 두께를 얇게 할 수 있으므로, 높은 내전압성이 요구되는 소형이며 또한 고용량형 콘덴서에 바람직하게 이용 가능하다.