

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年8月5日(05.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/087328 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 110/06 (2006.01) H01B 17/56 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/050961
- (22) 国際出願日: 2010年1月26日(26.01.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-015053 2009年1月27日(27.01.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP). 株式会社プライムポリマー (PRIME POLYMER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田村 聡 (TAMURA, Satoshi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 株式会社プライムポリマー内 Chiba (JP). 板倉 啓太 (ITAKURA, Keita) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 株式会社プライムポリマー内 Chiba (JP). 橋詰 聡 (HASHIZUME, Satoshi) [JP/JP]; 〒5928501 大阪府高石市高砂1-6 株式会社プライムポリマー内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PROPYLENE HOMOPOLYMER FOR CONDENSERS

(54) 発明の名称: コンデンサー用プロピレン単独重合体

(57) Abstract: Provided is a propylene homopolymer suitably usable in a film for condensers having a high voltage resistance. Also provided is an oriented film obtained by orienting said propylene homopolymer. A propylene homopolymer for condensers satisfying the following requirements (i) to (v) and (ix): (i) the MFR being 1-10 g/10 min; (ii) the mesopentad fraction (mmmm) measured by ¹³C-NMR being 0.940-0.995; (iii) the integrated elution amount measured by CFC at 90°C being less than or equal to 0.5% by weight; (iv) the melting point measured by DSC being higher than or equal to 152°C; (v) the chlorine content being less than or equal to 2 ppm by weight; and (ix) the peak half-width of eluted component amount to elution temperature measured by cross fractionation chromatography (CFC) with the use of o-dichlorobenzene being lower than or equal to 7.0°C and the peak top temperature being 105-130°C.

(57) 要約: [課題] 耐電圧に優れたコンデンサー用フィルムに適したプロピレン単独重合体およびこれを延伸してなる延伸フィルムを提供する。[解決手段] 本発明のコンデンサー用プロピレン単独重合体は、下記要件 (i) ~ (v), (ix) を満たす。(i) MFRが1~10 g/10分であること、(ii) ¹³C-NMRで測定したメソペンタッド分率 (mmmm) が0.940~0.995であること、(iii) CFCによる90°Cでの溶出積分量が0.5重量%以下であること、(iv) DSCで測定した融点が152°C以上であること、(v) 塩素含量が2重量ppm以下であること、(ix) o-ジクロロベンゼンを用いたクロス分別クロマトグラフ (CFC) により測定した溶出温度に対する溶出成分量のピーク半値幅が7.0°C以下であり、ピークトップ温度が105~130°Cであること。

WO 2010/087328 A1

明 細 書

発明の名称： コンデンサー用プロピレン単独重合体

技術分野

[0001] 本発明は、耐電圧性に優れたコンデンサー用フィルムに適したプロピレン単独重合体及びそれから得られるコンデンサー用延伸フィルムに関する。

背景技術

[0002] ポリプロピレンは優れた延伸特性を有することから、均一な薄いフィルムとすることが可能であり、その優れた特性を活かして様々な分野で幅広く利用されている。またポリプロピレンは優れた電気的特性を有することからコンデンサー用フィルムに広く用いられている。今般、家電または自動車の分野において、コンデンサー用フィルムの需要が高まっており、ポリプロピレンから得られるコンデンサー用フィルムの更なる耐電圧の向上が要望されている。

[0003] ポリプロピレンから得られるコンデンサー用フィルムの更なる耐電圧向上のために、種々のポリプロピレンが提案されている。例えば、沸騰ヘプタン不溶部のアイソタクチック・ペンダット分率を0.955以上として立体規則性を高めたポリプロピレン（例えば、特許文献1参照）、灰分量が40重量ppm以下であり、塩素分が2重量ppm以下であるポリプロピレン（例えば、特許文献2参照）、沸騰n-ヘプタン不溶部のラセミペンダット分率が0.0005～0.01であるポリプロピレン（例えば、特許文献3参照）等が提案されている。また、メソペンタッド分率と焼成残分とを最適な量に制御したポリプロピレン（例えば、特許文献4参照）、沸騰ヘプタン可溶分のアイソタクチックペンタッド分率又はシンジオタクチックペンタッド分率が0.5以上であるポリプロピレン（例えば、特許文献5参照）、特定のメタロセン触媒を用いてペンタッド分率を93モル%以上とし、キシレン可溶分を1重量%未満とし、アルミニウム及び塩素の回収可能分値を25ppm未満としたポリプロピレン（例えば、特許文献6参照）等が提案されてい

る。

- [0004] しかしながら、ポリプロピレン中の焼成残分（灰分）の低減や、ポリプロピレンの立体規則性の向上、ヘプタンやキシレンへの可溶分の制御だけでは、昨今急激に高まってきた耐電圧の要求特性を満足する材料は得られていない。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開昭56－131921号公報
特許文献2：特開平6－236709号公報
特許文献3：特開平9－302036号公報
特許文献4：特開2006－143975号公報
特許文献5：特許第3618130号公報
特許文献6：特表2004－506788号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、耐電圧に優れるコンデンサー用フィルム、特に、薄膜化した際に耐電圧に優れるコンデンサー用フィルムを得ることができるプロピレン単独重合体を開発することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、上記問題を解決して、耐電圧性に優れたコンデンサー用フィルムを提供し得るプロピレン単独重合体について鋭意研究し、本発明を完成させた。
- [0008] すなわち、本発明は以下の事項を含む。
- [0009] 〔1〕下記要件（i）～（v），（ix）を満たすコンデンサー用プロピレン単独重合体；
- （i）メルトフローレート（MFR；ASTM D1238に準拠し、230℃、2.16kg荷重で測定）が1～10g／10分であること、

(i i) ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率 (m m m m) が 0 . 9 4 0 ~ 0 . 9 9 5 であること、

(i i i) o - ジクロロベンゼンを用いたクロス分別クロマトグラフ (C F C) による 9 0 ° C での溶出積分量が 0 . 5 重量 % 以下であること、

(i v) 示差走査熱量計 (D S C) で測定した融点が 1 5 2 ° C 以上であること、

(v) 塩素含量が 2 重量 p p m 以下であること、

(i x) o - ジクロロベンゼンを用いたクロス分別クロマトグラフ (C F C) により測定した溶出温度に対する溶出成分量のピーク半値幅が 7 . 0 ° C 以下であり、ピークトップ温度が 1 0 5 ~ 1 3 0 ° C であること。

[0010] [2] さらに下記要件 (v i) を満たす [1] に記載のコンデンサー用プロピレン単独重合体；

(v i) ^{13}C -NMRスペクトルから求められる、全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの 2 , 1 - 挿入に基づく異種結合の割合および 1 , 3 - 挿入に基づく異種結合の割合の和が 0 . 2 m o l % 以下であること。

[0011] [3] メタロセン触媒を用いて重合された [1] または [2] に記載のコンデンサー用プロピレン単独重合体。

[0012] [4] [1] ~ [3] のいずれかに記載のプロピレン単独重合体を延伸面倍率 (縦 × 横 の面倍率) 3 0 ~ 8 0 倍で延伸させてなるコンデンサー用延伸フィルム。

発明の効果

[0013] 本発明のコンデンサー用プロピレン単独重合体から得られる延伸フィルムは耐電圧に優れており、コンデンサー用フィルムとして好適である。

発明を実施するための形態

[0014] < コンデンサー用プロピレン単独重合体 >

本発明のコンデンサー用プロピレン単独重合体は、下記要件 (i) ~ (v) , (i x) を満たし、さらに好ましくは下記要件 (v i) を満たすことを特徴としている。

- (i) メルトフローレート (MFR; ASTM D 1238 に準拠し、230°C、2.16 kg 荷重で測定) が 1~10 g/10 分であること、
- (ii) ¹³C-NMR で測定したメソペンタッド分率 (mmmm) が 0.940~0.995 であること、
- (iii) オージクロロベンゼンを用いたクロス分別クロマトグラフ (CFC) による 90°C での溶出積分量が 0.5 重量% 以下であること、
- (iv) 示差走査熱量計 (DSC) で測定した融点が 152°C 以上であること、
- (v) 塩素含量が 2 重量 ppm 以下であること、
- (ix) オージクロロベンゼンを用いたクロス分別クロマトグラフ (CFC) により測定した溶出温度に対する溶出成分量のピーク半値幅が 7.0°C 以下であり、ピークトップ温度が 105~130°C であること、
- (vi) ¹³C-NMR スペクトルから求められる、全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの 2,1-挿入に基づく異種結合の割合および 1,3-挿入に基づく異種結合の割合の和が 0.2 mol% 以下であること。

[0015] 上記要件 (i) ~ (v), (ix) を満たし、さらに好ましくは上記要件 (vi) を満たすコンデンサー用プロピレン単独重合体から得られる延伸フィルムは、耐電圧に優れており、コンデンサー用フィルムとして好適である。以下、各要件について詳細に説明する。

[0016] [要件 (i)]

本発明のコンデンサー用プロピレン単独重合体は、MFR (ASTM D 1238、230°C、2.16 kg 荷重) が 1~10 g/10 分であり、好ましくは 1.5~8.0 g/10 分である。MFR が 1 未満では押出機での原反成形が困難であり、また延伸時にチャック外れ等が生じ、所望の延伸フィルムが得られないことがある。また MFR が 10 g/10 分を超えると延伸時にフィルム破断が多発する等、フィルムの生産性が著しく低下することがある。

[0017] [要件 (ii)]

本発明のコンデンサー用プロピレン単独重合体は、 ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率（mmmm）が、0.940～0.995であり、好ましくは0.945～0.990である。 ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率（mmmm）が0.940未満では所望の耐電圧を有するフィルムが得られないことがある。 ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率（mmmm）が0.995を超えると、延伸時の応力が著しく高くなり、コンデンサー用に必要とされる薄膜のフィルムが得られない場合や、均一な膜厚分布のフィルムにすることが困難となる場合が生じる。

[0018] [要件（iii）]

本発明のコンデンサー用プロピレン単独重合体は、 α -ジクロロベンゼンを用いたクロス分別クロマトグラフ（以下「CFC」とも記す。）による90℃での溶出積分量が、0.5重量%以下であり、好ましくは0.4重量%以下であり、更に好ましくは0.3重量%以下である。CFCによる90℃での溶出積分量が0.5重量%を超えると、後述する耐電圧測定条件下において所望の耐電圧が得られないことがある。

[0019] [要件（iii）’]

本発明のコンデンサー用プロピレン単独重合体は、CFCによる100℃での溶出積分量が、好ましくは2.2重量%以下であり、より好ましくは1.5重量%以下であり、更に好ましくは1.0重量%以下である。CFCによる100℃での溶出積分量が前記範囲内であると、該プロピレン単独重合体から得られるフィルムは、耐電圧性に優れる傾向がある。

[0020] [要件（iv）]

本発明のコンデンサー用プロピレン単独重合体は、示差走査熱量計（以下「DSC」とも記す。）で測定した融点が152℃以上であり、好ましくは153～166℃である。DSCで測定した融点が152℃未満では、コンデンサーフィルム用として施される金属蒸着時に熱負けによるフィルムの破断が生じ、コンデンサー素子に仕上げるまでの工程や実際に使用される環境下で熱収縮により、所望のコンデンサー特性が得られないなどの弊害が多く

なる。DSCで測定した融点が166℃を超えると、延伸時の応力が著しく高くなり、コンデンサー用に必要とされる薄膜のフィルムが得られない場合や、均一な膜厚分布のフィルムにすることが困難となる場合が生じる。

[0021] [要件 (v)]

本発明のコンデンサー用プロピレン単独重合体は、塩素含量が、2重量ppm以下（0～2重量ppm）であり、好ましくは1重量ppm以下である。塩素含量が2重量ppmを超えると、導電成分が増加するため、得られる延伸フィルムの耐電圧が低下し、長期的なコンデンサー特性が低下する場合がある。

[0022] なお、たとえば、本発明のプロピレン単独重合体を重合する際に用いる触媒に塩素が含まれていると、得られたプロピレン単独重合体中に該塩素が残存する場合がある。後述するメタロセン化合物を用いると、上記範囲に塩素含量を制御することができる。

[0023] [要件 (vi)]

本発明のコンデンサー用プロピレン単独重合体は、 ^{13}C -NMRスペクトルから求められる、全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2, 1-挿入に基づく異種結合の割合および1, 3-挿入に基づく異種結合の割合の和が、好ましくは0.2mol%以下であり、より好ましくは0.15mol%以下である。 ^{13}C -NMRスペクトルから求められる、全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2, 1-挿入および1, 3-挿入に基づく異種結合の割合の和が、0.2mol%を超えると、プロピレン単独重合体の結晶の乱れが多くなるため、該プロピレン単独重合体から得られる延伸フィルムにおける結晶化成分が少なくなり、耐電圧の低下や熱収縮率の増大を招くおそれがある。

[0024] [要件 (vii)]

本発明のコンデンサー用プロピレン単独重合体は、沸騰n-ヘプタン不溶分（以下「HI」とも記す。）が98.0～99.9重量%であることが好ましく、98.5～99.9重量%であることがより好ましい。HIが98

． 0重量%未満では所望の耐電圧を有するフィルムが得られないことがある。HIが99.9重量%を超えると延伸時の応力が著しく高くなり、コンデンサー用に必要とされる薄膜のフィルムが得られない場合や、均一な膜厚分布のフィルムにすることが困難となる場合が生じる。

[0025] [要件(viii)]

本発明のコンデンサー用プロピレン単独重合体は、キシレン可溶分量（以下「CXS」とも記す。）が0.1～1.0重量%であることが好ましく、0.1～0.8重量%であることがより好ましい。CXSが0.1重量%未満では延伸時の応力が著しく高くなり、コンデンサー用に必要とされる薄膜のフィルムが得られない場合や、均一な膜厚分布のフィルムにすることが困難となる場合が生じる。CXSが1.0重量%を超えると所望の耐電圧を有するフィルムが得られないことがある。

[0026] [要件(ix)]

本発明のコンデンサー用プロピレン単独重合体は、オージクロロベンゼンを用いたクロス分別クロマトグラフ(CFC)により測定した溶出温度に対する溶出成分量のピーク半値幅が7℃以下、好ましくは6.0℃以下、さらに好ましくは4.5以下であるとともに、ピークトップ温度が105～130℃、好ましくは107～127℃、さらに好ましくは110～125℃である。

[0027] 半値幅が7.0以下であると、優れた耐電圧を有するフィルムを得られる点で好ましく、ピークトップ温度が105～125℃であると、熱収縮率やコンデンサー特性に優れ、かつコンデンサー用に必要とされる薄膜フィルムが得られる点で好ましい。

[0028] 上記要件(i)～(v)、(ix)、さらに、好ましくは上記要件(vi)、より好ましくは上記要件(iii)'、さらに好ましくは上記要件(vii)、特に好ましくは上記要件(viii)を同時に満たすコンデンサー用プロピレン単独重合体から得られる延伸フィルムは、生産性、膜の性状、コンデンサー特性、特に耐電圧性に優れており、コンデンサー用フィルムと

して好適である。

[0029] 本発明のコンデンサー用プロピレン単独重合体としては、後述するメタロセン触媒を用いて重合されたものが好ましい。メタロセン触媒を用いて重合すると、 ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率（mmmm）が高く、かつ絶縁性に悪影響を及ぼすと推察されるCXS成分が少ないプロピレン単独重合体を得られやすいため望ましい。

[0030] <プロピレン単独重合体の製造方法>

上記コンデンサー用プロピレン単独重合体の製造方法は、該プロピレン単独重合体が上記要件（i）～（v）、（ix）、さらに、好ましくは上記要件（vi）、より好ましくは上記要件（iii）'、さらに好ましくは上記要件（vii）、特に好ましくは上記要件（viii）を同時に満たす限りにおいて何ら限定されるものではない。例えば、後述する担持型チタン触媒、メタロセン触媒などのプロピレン重合用触媒を用いたプロピレンの重合方法により製造し得る。

[0031] 担持型チタン触媒としては、たとえば、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび内部添加電子供与性化合物を含む固体状チタン触媒成分と、周期律表の第I族、II族、III族から選ばれた金属を含む有機金属化合物と、外部添加電子供与性化合物とからなる重合触媒が好ましく用いられる。

[0032] 重合触媒としては、より具体的には、工業的にプロピレン系重合体（ポリプロピレン）を製造するために用いられる触媒が使用される。たとえば、ハロゲン化マグネシウムなどの担体上に、三塩化チタンまたは四塩化チタンを担持させたもの、ならびに有機アルミニウム化合物が用いられる。中でも特に、高活性で、かつ、チタン成分のものと少ない触媒を用いることが好ましい。

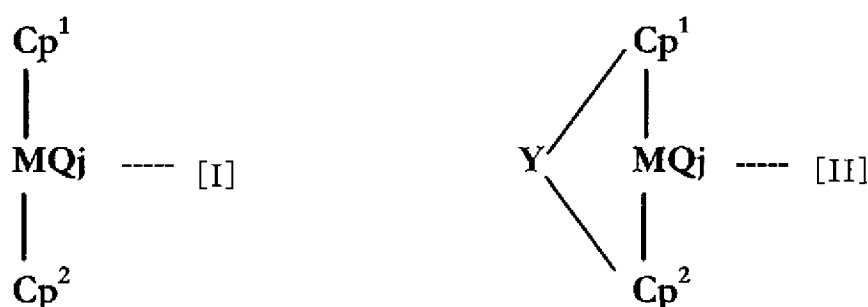
[0033] 本発明に係るプロピレン単独重合体はコンデンサー用フィルムに使用するため、触媒の単位量当たりのポリマーの生成量が少ない場合には、後処理を行って触媒残渣を除去する必要がある。また、触媒の活性が高いためにポリマーの生成量が多い場合でも、後処理を行って触媒残渣を除去することが好

ましい。後処理の方法としては、重合して得られたプロピレン単体重合体を液状のプロピレン、ブタン、ヘキサンまたはヘプタンなどで洗浄する方法が挙げられる。このとき、水、アルコール化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、エステル化合物、アミン化合物、有機酸化合物または無機酸化合物などを添加してチタンやマグネシウムなどの触媒成分を可溶化し、抽出しやすくしてもよい。また、水またはアルコールなどの極性化合物で洗浄することも好ましい。このような後処理を行うことにより、得られるプロピレン単体重合体中の塩素含量を少なくすることができる。

[0034] また、メタロセン触媒としては、シクロペンタジエニル骨格を分子内に持つメタロセン化合物を含む重合触媒が好ましく用いられる。

[0035] シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を分子内に含むメタロセン化合物としては、その化学構造から下記一般式 [I] で表されるメタロセン化合物 (D1) および下記一般式 [II] で表される架橋型メタロセン化合物 (D2) の二種類を例示することができる。これらの中では、架橋型メタロセン化合物 (D2) が好ましい。

[0036] [化1]



[0037] [上記一般式 [I] および [II] において、Mはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を示し、Qはハロゲン原子、炭化水素基、アニオン配位子、または孤立電子対で配位可能な中性配位子であり、jは1～4の整数であり、jが2以上の時は、Qは互いに同一でも異なってもよく、Cp¹およびCp²は、互いに同一か又は異なってもよく、Mと共にサンドイッチ構造を形成することができるシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基である。ここで、置換シクロペンタジエニル基は、イ

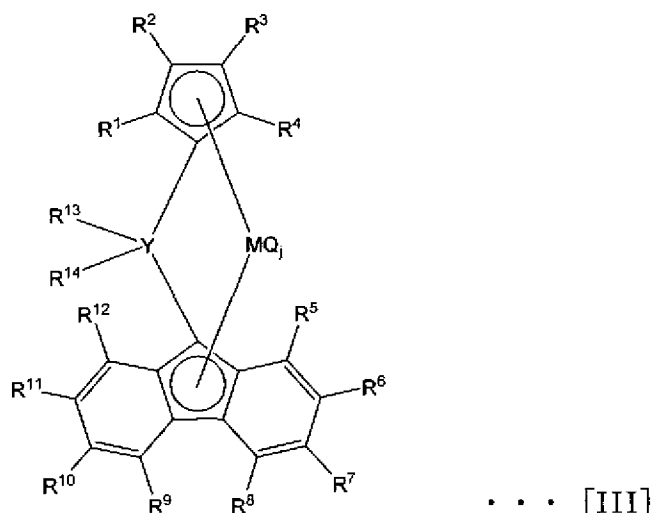
ンデニル基、フルオレニル基、アズレニル基およびこれらが一つ以上のハイドロカルビル基で置換された基も包含し、インデニル基、フルオレニル基、アズレニル基の場合はシクペンタジエニル基に縮合する不飽和環の二重結合の一部は水添されていてもよい。一般式 [I I] において Y は、炭素原子数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 の 2 価のハロゲン化炭化水素基、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-Ge-、-Sn-、-NR^a-、-P(R^a)-、-P(O)(R^a)-、-BR^a-または-AI R^a-を示す（但し、R^aは、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子または窒素原子に炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基が 1 個または 2 個結合した窒素化合物残基である。）。

上記コンデンサー用プロピレン単独重合体の製造方法としては、上記のプロピレン重合用触媒の中でも、メタロセン触媒を用いた製造方法が好ましい。メタロセン触媒を用いた製造方法であると、メソペンタッド分率が高く、かつ絶縁性に悪影響を及ぼすと推察される C X S 成分が少ないプロピレン単独重合体を得られやすいため望ましい。

[0038] 本発明において好適に用いられる重合触媒は、本願出願人によって既に国際公開（WO 01/27124）されている下記一般式 [I I I] で表される架橋性メタロセン化合物、並びに、有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物およびメタロセン化合物と反応してイオン対を形成することのできる化合物から選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物、さらに必要に応じて粒子状担体とからなるメタロセン触媒であることが好ましい。

[0039]

[化2]



[0040] 上記一般式 [I I I] において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。このような炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、アリル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、*tert*-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1, 1-ジメチルブチル基、1-メチルー1-プロピルブチル基、1, 1-プロピルブチル基、1, 1-ジメチルー2-メチルプロピル基、1-メチルー1-イソプロピルー2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基、1, 1-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基などの環状不飽和炭化水素基で置換され飽和炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、フリル基、*N*-メチルアミノ基、*N*, *N*-ジメチルアミノ基、*N*-フェニルアミノ基、ピリル基、チエニル基などのヘテロ原子含有炭化水素基等を挙げるこ

ができる。ケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基などを挙げることができる。また、 R^5 から R^{12} の隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。このような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル基などを挙げることができる。

[0041] 本発明に用いるメタロセン化合物としては、前記一般式 [I I I] において、シクロペンタジエニル環に置換する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素原子または炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましく、 R^2 および R^4 が炭素数1～20の炭化水素基であることがより好ましく、 R^1 および R^3 が水素原子であり、 R^2 および R^4 が炭素数1～5の直鎖状または分岐状アルキル基であることが特に好ましい。

[0042] また、前記一般式 [I I I] において、フルオレン環に置換する、 R^5 から R^{12} は水素原子または炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。炭素数1～20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。 R^5 から R^{12} の隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。好ましい態様は、 R^7 、 R^{11} が同時に水素原子ではないフルオレン環であり、より好ましい態様は R^6 、 R^7 、 R^{10} 及び R^{11} が同時に水素原子ではないフルオレン環である。

[0043] 本発明に用いるメタロセン化合物としては、前記一般式 [I I I] において、シクロペンタジエニル環とフルオレニル環を架橋するYが第14族元素であることが好ましく、炭素、ケイ素、ゲルマニウムがより好ましく、炭素原子がより好ましい。

[0044] また、Yに置換する R^{13} 、 R^{14} は相互に同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい炭素数1～20の炭化水素基であり、好ましくは炭素数1～3のアルキル基または炭素数6～20のアリール基から選ば

れる。このような置換基としては、メチル基、エチル基、フェニル基、トリル基などが好ましい。なお、 R^{13} 、 R^{14} は、 R^5 から R^{12} の隣接した置換基または R^1 から R^4 の隣接した置換基と互いに結合して環を形成してもよい。

[0045] 前記一般式 [I I I] において、Mは好ましくは第4族遷移金属であり、さらに好ましくはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子である。また、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる。jは1～4の整数であり、jが2以上の時は、Qは互いに同一でも異なってもよい。ハロゲンの具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、炭化水素基の具体例としては前述と同様のものなどが挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類等が挙げられる。Qは少なくとも1つがハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

[0046] 前記の好ましい架橋メタロセン化合物としては、ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、1-フェニルエチリデン(4-tert-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、[3-(1', 1', 4', 4', 7', 7', 10', 10'-オクタメチルオクタヒドロジベンゾ[b, h]フルオレニル)(1, 1, 3-トリメチル-5-tert-ブチル-1, 2, 3, 3a-テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オ

クタメチルオクタヒドロジベンゾ [b, h] フルオレニル) ジルコニウムジクロリド等を例示することができる。

[0047] なお、本発明に用いるメタロセン触媒において、前記一般式 [I I I] で表わされるメタロセン化合物とともに用いられる、有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物、およびメタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物（共触媒）、さらには必要に応じて用いられる粒子状担体については、本出願人による前記公報（W O O 1 / 2 7 1 2 4）や特開平 1 1 - 3 1 5 1 0 9 号公報中に開示された化合物を制限無く使用することができる。

[0048] プロピレン単独重合体が上記要件 (i) ~ (v), (i x)、さらに、好ましくは上記要件 (v i)、より好ましくは上記要件 (i i i)'、さらに好ましくは上記要件 (v i i)、特に好ましくは上記要件 (v i i i) を同時に満たすように制御する方法としては、例えば、上述のような触媒を用いて、重合温度等の好適な重合条件を設定する方法が挙げられる。具体例としては、触媒種をジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドとし、重合温度を50~90℃とし、好ましくは60~80℃とし、原料とともに水素を供給し、該水素の供給量を0.03~0.3mol%とし、好ましくは0.06~0.21mol%、より好ましくは0.07~0.18mol%とする方法が挙げられる。

[0049] 後述する本願実施例においては、メタロセン化合物としての、前記一般式 [I I I] において、R¹およびR³が水素原子であり、R²がtert-ブチル基であり、R⁴がメチル基であり、R⁷およびR¹⁰がtert-ブチル基であり、R⁵、R⁶、R⁸、R⁹、R¹¹、R¹²が水素原子であり、Yが炭素原子であり、R¹³およびR¹⁴がメチル基であり、Mがジルコニウム原子であり、Qが塩素原子であり、jが2であるジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドや [3-(1', 1', 4', 4', 7', 7', 10

’， 10’-オクタメチルオクタヒドロジベンゾ [b, h] フルオレニル)
(1, 1, 3-トリメチル-5-tert-ブチル-1, 2, 3, 3a-テ
トラヒドロペンタレン)] ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチルオクタヒドロジベンゾ [b, h] フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、共触媒としての、メチルアルミノキサンがシリカ担体に担持された固体触媒とトリエチルアルミニウムの共存下で前重合を実施し、続いて多段階からなる本重合を実施することによって本発明のプロピレン単独重合体が製造されたが、本発明は該条件に何ら制約されるものではない。

[0050] <コンデンサー用延伸フィルム>

本発明のコンデンサー用延伸フィルムは、前記プロピレン単独重合体を、延伸倍率（縦×横の面倍率）30～80倍で、好ましくは35～75倍で、より好ましくは40～70倍で延伸してなるフィルムである。延伸倍率を高くすることにより、プロピレン単独重合体が高結晶化し、より高い絶縁破壊強度を有する延伸フィルムを得ることができる。

[0051] 本発明のコンデンサー用延伸フィルムは、耐電圧に優れている。当該耐電圧は、厚さ約14 μm の延伸フィルムにおいて650 V/ μm 以上であることが好ましく、660 V/ μm 以上であることがより好ましく、670 V/ μm 以上であることが特に好ましい。ここで耐電圧は、後述する実施例における測定方法で得られた値である。

[0052] 通常、コンデンサー用延伸フィルムは、使用温度が上がるほど、耐電圧は下がる傾向にあるが、本発明におけるコンデンサー用延伸フィルムは、高い立体規則性および高い分子量を持ったプロピレン単独重合体を用いていることにより、使用温度が高い場合でも耐電圧を高い状態で維持することができるという特徴を有する。

[0053] 本発明のコンデンサー用延伸フィルムの厚さは、通常、1～50 μm の範囲にあり、好ましくは1.5～30 μm の範囲にある。特に本発明のコンデ

ンサー用延伸フィルムは、高い立体規則性および高い分子量を持ったプロピレン単独重合体を用いていることにより、その厚さが $15\mu\text{m}$ 以下の薄膜の場合には特に顕著な効果が得られることが期待される。

[0054] 本発明のコンデンサー用延伸フィルムは、公知の同時二軸延伸法あるいは逐次二軸延伸法等の二軸延伸フィルム製造方法により製造し得る。二軸延伸の条件は、公知のOPPフィルムやコンデンサーフィルムの製造条件、例えば、逐次二軸延伸法では、縦延伸温度を $125\sim 145^{\circ}\text{C}$ 、延伸倍率を $4.5\sim 9$ 倍の範囲、横延伸温度を $150\sim 190^{\circ}\text{C}$ 、延伸倍率を $7\sim 11$ 倍の範囲にすればよい。フィルム同士がブロッキングする場合には、表面を適度に粗面化するためにチルロール温度を $70\sim 110^{\circ}\text{C}$ に制御することが望ましい。

[0055] 以下に、前記コンデンサー用延伸フィルムの製造方法の具体例としてひとつの方法を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0056] まず、 $30\text{mm}\phi$ のTダイを用い、ダイス温度 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、チルロール温度 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ で厚さ $100\sim 1200\mu\text{m}$ のシートを作製する。得られたシートを $154\sim 158^{\circ}\text{C}$ で1分間予熱した後、 $154\sim 158^{\circ}\text{C}$ で、延伸速度 $6\text{m}/\text{秒}$ で、縦方向に $5\sim 9$ 倍および横方向に $7\sim 9$ 倍延伸すると、厚さ $3\sim 15\mu\text{m}$ の延伸フィルムが得られる。

実施例

[0057] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例および比較例で用いたプロピレン単独重合体の諸特性は次のようにして測定した。

[0058] (1) メルトフローレート (MFR)

プロピレン単独重合体のメルトフローレート (MFR) を、ASTM D 1238に準拠し、 230°C 、 2.16kg 荷重で測定した。

[0059] (2) メソペンタッド分率 (mmmm)

プロピレン単独重合体のメソペンタッド分率 (mmmm) は、A. zambelliらのMacromolecules, 8, 687 (1975)に

示された帰属により定められた値であり、 ^{13}C -NMRにより、下記条件で測定し、メソペンタッド分率 = (21.7 ppmでのピーク面積) / (19~23 ppmでのピーク面積) とした。

[0060] 〈測定条件〉

種類 JNM-Lambda 400 (日本電子(株)社製)

分解能 400 MHz

測定温度 125°C

溶媒 1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重水素化ベンゼン = 7/

4

パルス幅 7.8 μs

パルス間隔 5 s

積算回数 2000回

シフト基準 TMS = 0 ppm

モード シングルパルスブロードバンドデカップリング

(3) CFCにより測定した昇温時の100°Cまでの溶出積分量、CFCにより測定したピーク半値幅およびピークトップ温度

プロピレン単独重合体の溶出積分量を、三菱油化社製CFC T-150A型を用い以下のようにして測定した。

[0061] 分離カラム: Shodex AT-806MS (3本)、溶離液: o-ジクロロベンゼン、試料濃度: 0.15~0.3 wt/vol%, 注入量: 0.5 ml、流速: 1.0 ml/minとした。試料を135°Cで2時間加熱後、0°Cまで1°C/minで降温した。さらに0°Cで60分間保持して試料をコーティングした。昇温溶出カラム容量は0.86 ml、配管容量は0.06 mlであった。

[0062] 検出器はFOXBORO社製赤外分光器MIRAN 1A CVF型(CaF₂セル)を用い、応答時間10秒の吸光度モードの設定で、3.42 μm (2924 cm^{-1})の赤外光を検知した。溶出温度は0~135°Cまでを25~35フラクションに分け、特に溶出ピーク付近では2°Cきざみのフラクシ

ョンに分けた。温度表示は全て整数であり、例えば120℃の溶出画分とは、118～120℃で溶出した成分のことを示す。CFCによる90℃での溶出積分量は0～90℃までの溶出画分の合計とした。CFCによる100℃での溶出積分量は0～100℃までの溶出画分の合計とした。0℃でもコーティングされなかった成分および各温度で溶出したフラクションの分子量を測定し、汎用校正曲線を使用して、PP換算分子量を求めた。SEC温度：135℃、内標注入量：0.5ml、注入位置：3.0ml、データサンプリング時間：0.50秒とした。

[0063] なお、狭い温度範囲で溶出する成分が多すぎて、圧力異常が生じる場合には、試料濃度を0.15wt/vol%未満とする場合もある。データ処理は、装置付属の解析プログラム「CFCデータ処理（バージョン1.50）」で実施した。なお、クロス分別（CFC）それ自身は、測定条件を厳密に同一にすれば高い分析精度でもって結果を再現する分析法であると言われているが、本発明の実施例においては測定を1回での値を記載した。

[0064] ピーク半値幅は最大溶出量の半分の溶出量における溶出温度幅、ピークトップ温度は溶出量が最大となる温度と定義し決定した。

[0065] （4）融点（ T_m ）

プロピレン単独重合体の融点（ T_m ）を、示差走査熱量計（DSC、パーキンエルマー社製）を用いて以下のとおり測定した。ここで測定した第3stepにおける吸熱ピークを融点（ T_m ）と定義した。

[0066] 〈測定条件〉

サンプル作製条件：230℃で2分間プレスした後、1分間放熱板上にて冷却させ、0.1mmから0.4mm厚のサンプルシートを作成した。

[0067] 内容量30μlのアルミニウム製穴あきサンプルパンに約5mgの熱プレスしたサンプルを入れ、アルミニウム製の蓋をして測定した。

[0068] 第1step：500℃/minで230℃まで昇温し、10min間保持する。

[0069] 第2step：10℃/minで30℃まで降温し、1min間保持する

。

[0070] 第 3 s t e p : 1 0 ° C / m i n で 2 3 0 ° C まで昇温する。

[0071] (5) 塩素含量 (C I)

プロピレン単独重合体における塩素含量を以下のとおり測定した。

[0072] 試料 0. 8 g を、三菱化成社製燃焼装置を用いてアルゴン／酸素気流下で、4 0 0 ~ 9 0 0 ° C で燃焼した後、燃焼ガスを超純水で捕捉し、濃縮後の試料液を、日本ダイオネック（株）D I O N E X - D X 3 0 0 型イオンクロマト装置および陰イオンカラム A S 4 A - S C （ダイオネック社製）を用いて測定した。

[0073] (6) 2 , 1 - 挿入および 1 , 3 - 挿入に基づく異種結合の割合

^{13}C -NMR を用いて、特開平 7 - 1 4 5 2 1 2 号公報に記載された方法に従って、全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの 2 , 1 - 挿入の割合、1 , 3 - 挿入の割合を測定した。

[0074] (7) 沸騰 n - ヘプタン不溶分 (H I)

プロピレン単独重合体における H I を以下のとおり測定した。

[0075] H I の定量方法としては、まず 1 g の試料をソックスレー抽出器に入れ、沸騰 n - ヘプタンで 1 0 時間抽出した。次いで、この試料をアセトンで洗浄後、1 2 0 ° C で 6 時間乾燥した後その重量を求め、初期の試料量に対する重量百分率によって算出した。

[0076] (8) キシレン可溶分量 (C X S)

プロピレン単独重合体における C X S を以下のとおり算出した。

[0077] 秤量したプロピレン単独重合体試料 5 g を 5 0 0 m l の沸騰キシレン中で完全に溶解した後、液温が 2 0 ° C になるまで静置した。液温が 2 0 ° C になってから、更に 3 0 分間静置した後、沈殿物をろ過した。ろ液を濃縮、乾固した後、更に 6 0 ° C かつ 1 6 0 m m H g で 6 時間乾燥し、残渣重量を秤量した。使用した試料の重量とキシレン溶出物との重量の比率を C X S 量として算出した。

[0078] (9) 耐電圧 (B D V)

得られた延伸フィルムのBDVを80℃においてJIS-C2330に準拠して測定した。

[0079] [実施例1]

 [プロピレン単独重合体（PP1）の製造]

 (1) 固体触媒担体の製造

1 L 枝付フラスコにSiO₂（AGCエスアイテック製サンスフェアH121）300 gをサンプリングし、トルエン800 mLを入れ、スラリー化した。次に5 L 4つ口フラスコへ移液をし、トルエン260 mLを加えた。メチルアルミノキサン（以下、MAO）-トルエン溶液（10 wt %溶液）を2830 mL導入した。室温のままで、30分間攪拌した。1時間で110℃に昇温し、4時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却した。冷却後、上澄みトルエンを抜き出し、フレッシュなトルエンで、置換率が95%になるまで、置換を行った。

[0080] (2) 固体触媒の製造（担体への金属触媒成分の担持）

グローブボックス内にて、5 L 4つ口フラスコにジメチルメチレン（3-*t*-ブチルー5-メチルシクロペンタジエニル）（3、6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリドを1.0 g秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン0.5 Lおよび前記（1）で調製したMAO/SiO₂/トルエンスラリー2.0 L（固体成分として100 g）を窒素下に加え、30分間攪拌し担持を行った。得られたジメチルメチレン（3-*t*-ブチルー5-メチルシクロペンタジエニル）（3、6-ジ-*t*-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド/MAO/SiO₂/トルエンスラリーは*n*-ヘプタンにて99%置換を行い、最終的なスラリー量を4.5リットルとした。この操作は、室温で行った。

[0081] (3) 前重合触媒の製造

前記（2）で調製した固体触媒成分101 g、トリエチルアルミニウム111 mL、ヘプタン80 Lを内容量200 Lの攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温15～20℃に保ちエチレンを303 g挿入し、180分間攪

拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を2回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で1 g/Lとなるよう、ヘプタンにより調整を行った。この前重合触媒は固体触媒成分1 g当りポリエチレンを3 g含んでいた。

[0082] (4) 本重合

内容量58 Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30 kg/時間、水素を5 NL/時間、前記(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として3.2 g/時間、トリエチルアルミニウム1.0 ml/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状重合器の温度は30℃であり、圧力は3.1 MPa/Gであった。

[0083] 得られたスラリーは内容量1000 Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを50 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.12 mol%になるように供給した。重合温度70℃、圧力3.0 MPa/Gで重合を行った。

[0084] 得られたスラリーは内容量500 Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを15 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.12 mol%になるように供給した。重合温度69℃、圧力2.9 MPa/Gで重合を行った。

[0085] 得られたスラリーは内容量500 Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを12 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.12 mol%になるように供給した。重合温度68℃、圧力2.9 MPa/Gで重合を行った。

[0086] 得られたスラリーは内容量500 Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを13 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.12 mol%になるように供給した。重合温度67℃、圧力2.9 MPa/Gで重合を行った。

[0087] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン単独重合体(P

P 1) を得た。プロピレン単独重合体 (P P 1) は、4 0 k g / h で得られた。プロピレン単独重合体 (P P 1) は、8 0 °C で真空乾燥を行った。

[0088] 以上のようにして得られたプロピレン単独重合体 (P P 1) の特性を下記表 1 に示す。

[0089] [ペレット化]

得られたプロピレン単独重合体 (P P 1) 1 0 0 重量部に対して、酸化防止剤として 3, 5 - ジー t e r t - ブチルー 4 - ヒドロキシトルエンを 0. 2 重量部、酸化防止剤としてテトラキス [メチレン - 3 (3, 5 - ジー t e r t - ブチルー 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンを 0. 2 重量部、中和剤としてステアリン酸カルシウム 0. 0 1 重量部を配合し、単軸押出機を用いて、樹脂温度 2 3 0 °C で溶融混練してプロピレン単独重合体 (P P 1) のペレット化を行った。造粒機は (株) ジーエムエンジニアリング製 GM Z 5 0 - 3 2 (L / D = 3 2、5 0 mm φ 単軸) を使用した。

[0090] [シート成形]

上記で得られたプロピレン単独重合体 (P P 1) のペレットを (株) ジーエムエンジニアリング製 3 0 mm φ の T ダイで 2 5 0 °C に溶融後に押出し、3 0 °C の温度に保持された 1 個の冷却ロールにより、引張り速度 1. 0 m / 分で冷却し、厚さが 0. 5 mm のシートを得た。

[0091] [延伸フィルム作製]

上記で得られたシートを 8 5 mm × 8 5 mm にカットし、次の条件で二軸延伸し厚さ 1 4 μ m の二軸延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムの耐電圧を上記方法により測定した。結果を表 1 に示す。

[0092] 延伸装置：ブルックナー社製 K A R O I V

予熱温度：1 5 4 °C

予熱時間：6 0 秒

延伸倍率：5 × 7 倍 (MD 方向 5 倍、TD 方向 7 倍) の逐次二軸延伸

延伸速度：6 m / 分

[実施例 2]

重合を下記のとおり行い、得られたプロピレン単独重合体（PP2）を用いた以外は、実施例1と同様にして延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムの耐電圧を上記方法により測定した。結果を表1に示す。

[0093] 〔プロピレン単独重合体（PP2）の製造〕

（1）固体触媒担体の製造

1 L 枝付フラスコにSiO₂（AGCエスアイテック製サンスフェアH121）300 gをサンプリングし、トルエン800 mLを入れ、スラリー化した。次に5 L 4つ口フラスコへ移液をし、トルエン260 mLを加えた。メチルアルミノキサン（以下、MAO）-トルエン溶液（10 wt %溶液）を2830 mL導入した。室温のままで、30分間攪拌した。1時間で110 °Cに昇温し、4時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却した。冷却後、上澄みトルエンを抜き出し、フレッシュなトルエンで、置換率が95%になるまで、置換を行った。

[0094] （2）固体触媒の製造（担体への金属触媒成分の担持）

グローブボックス内にて、5 L 4つ口フラスコに〔3-（1'，1'，4'，4'，7'，7'，10'，10'-オクタメチルオクタヒドロジベンゾ[b，h]フルオレニル）（1，1，3-トリメチル-5-tert-ブチル-1，2，3，3a-テトラヒドロペンタレン）〕ジルコニウムジクロライドを1.0 g秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン0.5 Lおよび前記（1）で調製したMAO/SiO₂/トルエンスラリー2.0 L（固体成分として100 g）を窒素下に加え、30分間攪拌し担持を行った。得られた〔3-（1'，1'，4'，4'，7'，7'，10'，10'-オクタメチルオクタヒドロジベンゾ[b，h]フルオレニル）（1，1，3-トリメチル-5-tert-ブチル-1，2，3，3a-テトラヒドロペンタレン）〕ジルコニウムジクロライド/MAO/SiO₂/トルエンスラリーはn-ヘプタンにて99%置換を行い、最終的なスラリー量を4.5リットルとした。この操作は、室温で行った。

[0095] （3）前重合触媒の製造

前記（２）で調製した固体触媒成分 101 g、トリエチルアルミニウム 11 mL、ヘプタン 80 L を内容量 200 L の攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温 15～20℃に保ちエチレンを 303 g 挿入し、180 分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 1 g/L となるよう、ヘプタンにより調整を行った。この前重合触媒は固体触媒成分 1 g 当りポリエチレンを 3 g 含んでいた。

[0096] （４）本重合

内容量 58 L のジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを 30 kg/時間、水素を 5 NL/時間、前記（３）で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 3.2 g/時間、トリエチルアルミニウム 1.0 mL/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状重合器の温度は 30℃であり、圧力は 3.1 MPa/G であった。

[0097] 得られたスラリーは内容量 1000 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 50 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が 0.10 mol % になるように供給した。重合温度 70℃、圧力 3.0 MPa/G で重合を行った。

[0098] 得られたスラリーは内容量 500 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 15 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が 0.10 mol % になるように供給した。重合温度 69℃、圧力 2.9 MPa/G で重合を行った。

[0099] 得られたスラリーは内容量 500 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 12 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が 0.10 mol % になるように供給した。重合温度 68℃、圧力 2.9 MPa/G で重合を行った。

[0100] 得られたスラリーは内容量 500 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 13 kg/時間、水素を気相

部の水素濃度が0.10mol%になるように供給した。重合温度67℃、圧力2.9MPa/Gで重合を行った。

[0101] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン単独重合体（PP2）を得た。プロピレン単独重合体（PP2）は、40kg/hで得られた。プロピレン単独重合体（PP2）は、80℃で真空乾燥を行った。

[0102] 以上のようにして得られたプロピレン単独重合体（PP2）の特性を下記表1に示す。

[0103] [実施例3]

重合を下記のとおり行い、得られたプロピレン単独重合体（PP3）を用いた以外は、実施例1と同様にして延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムの耐電圧を上記方法により測定した。結果を表1に示す。

[0104] [プロピレン単独重合体（PP3）の製造]

（1）固体触媒担体の製造

1L枝付フラスコにSiO₂（AGCエスアイテック製サンスフェアH121）300gをサンプリングし、トルエン800mLを入れ、スラリー化した。次に5L4つ口フラスコへ移液をし、トルエン260mLを加えた。メチルアルミノキサン（以下、MAO）-トルエン溶液（10wt%溶液）を2830mL導入した。室温のままで、30分間攪拌した。1時間で110℃に昇温し、4時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却した。冷却後、上澄みトルエンを抜き出し、フレッシュなトルエンで、置換率が95%になるまで、置換を行った。

[0105] （2）固体触媒の製造（担体への金属触媒成分の担持）

グローブボックス内にて、5L4つ口フラスコにジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチルオクタヒドロジベンゾ[b, h]フルオレニル）ジルコニウムジクロリドを1.0g秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン0.5Lおよび前記（1）で調製したMAO/SiO₂/トルエンスラリー2.0L（固体成分として100g）を窒素下に加え、30分間攪

拌し担持を行った。得られたジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチルオクタヒドロジベンゾ [b, h] フルオレニル）ジルコニウムジクロリド/MAO/SiO₂/トルエンスラリーはn-ヘプタンにて99%置換を行い、最終的なスラリー量を4.5リットルとした。この操作は、室温で行った。

[0106] (3) 前重合触媒の製造

前記(2)で調製した固体触媒成分101g、トリエチルアルミニウム111mL、ヘプタン80Lを内容量200Lの攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温15~20℃に保ちエチレンを303g挿入し、180分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を2回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で1g/Lとなるよう、ヘプタンにより調整を行った。この前重合触媒は固体触媒成分1g当りポリエチレンを3g含んでいた。

[0107] (4) 本重合

内容量58Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30kg/時間、水素を5NL/時間、前記(3)で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として3.2g/時間、トリエチルアルミニウム1.0mL/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状重合器の温度は30℃であり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0108] 得られたスラリーは内容量1000Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを50kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.12mol%になるように供給した。重合温度70℃、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0109] 得られたスラリーは内容量500Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.12mol%になるように供給した。重合温度69℃、

圧力2.9 MPa/Gで重合を行った。

[0110] 得られたスラリーは内容量500Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを12kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.12mol%になるように供給した。重合温度68℃、圧力2.9 MPa/Gで重合を行った。

[0111] 得られたスラリーは内容量500Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを13kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.12mol%になるように供給した。重合温度67℃、圧力2.9 MPa/Gで重合を行った。

[0112] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン単独重合体（PP3）を得た。プロピレン単独重合体（PP3）は、40kg/hで得られた。プロピレン単独重合体（PP3）は、80℃で真空乾燥を行った。

[0113] 以上のようにして得られたプロピレン単独重合体（PP3）の特性を表1に示す。

[0114] [比較例1]

重合を下記のとおり行い、得られたプロピレン単独重合体（PP4）を用いた以外は、実施例1と同様にして延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムの耐電圧を上記方法により測定した。結果を表1に示す。

[0115] [プロピレン単独重合体（PP4）の製造]

（1）固体触媒担体の製造

1L枝付フラスコにSiO₂（AGCエスアイテック製サンスフェアH121）300gをサンプリングし、トルエン800mLを入れ、スラリー化した。次に5L4つ口フラスコへ移液をし、トルエン260mLを加えた。メチルアルミノキサン（以下、MAO）-トルエン溶液（10wt%溶液）を2830mL導入した。室温のままで、30分間攪拌した。1時間で110℃に昇温し、4時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却した。冷却後、上澄みトルエンを抜き出し、フレッシュなトルエンで、置換率が95%になるまで、置換を行った。

[0116] (2) 固体触媒の製造（担体への金属触媒成分の担持）

グローブボックス内にて、5 L 4つ口フラスコにジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（2, 7-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリドを1.0 g 秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン0.5 L および前記（1）で調製したMAO/SiO₂/トルエンスラリー2.0 L（固体成分として100 g）を窒素下に加え、30分間攪拌し担持を行った。得られたジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（2, 7-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド/MAO/SiO₂/トルエンスラリーはn-ヘプタンにて99%置換を行い、最終的なスラリー量を4.5リットルとした。この操作は、室温で行った。

[0117] (3) 前重合触媒の製造

前記（2）で調製した固体触媒成分101 g、トリエチルアルミニウム111 mL、ヘプタン80 Lを内容量200 Lの攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温15～20℃に保ちエチレンを303 g 挿入し、180分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を2回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で1 g/Lとなるよう、ヘプタンにより調整を行った。この前重合触媒は固体触媒成分1 g 当りポリエチレンを3 g 含んでいた。

[0118] (4) 本重合

内容量58 Lのジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを30 kg/時間、水素を5 NL/時間、前記（3）で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として4.4 g/時間、トリエチルアルミニウム1.0 mL/時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状重合器の温度は30℃であり、圧力は3.1 MPa/Gであった。

[0119] 得られたスラリーは内容量1000 Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを50 kg/時間、水素を気

相部の水素濃度が0.06mol%になるように供給した。重合温度70℃、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0120] 得られたスラリーは内容量500Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.06mol%になるように供給した。重合温度69℃、圧力2.9MPa/Gで重合を行った。

[0121] 得られたスラリーは内容量500Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを12kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.06mol%になるように供給した。重合温度68℃、圧力2.9MPa/Gで重合を行った。

[0122] 得られたスラリーは内容量500Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを13kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.06mol%になるように供給した。重合温度67℃、圧力2.9MPa/Gで重合を行った。

[0123] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン単独重合体（PP4）を得た。プロピレン単独重合体（PP4）は、40kg/hで得られた。プロピレン単独重合体（PP4）は、80℃で真空乾燥を行った。

[0124] 以上のようにして得られたプロピレン単独重合体（PP4）の特性を下記表1に示す。

[0125] [比較例2]

重合を下記のとおり行い、得られたプロピレン単独重合体（PP5）を用いた以外は、実施例1と同様にして延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムの耐電圧を上記方法により測定した。結果を表1に示す。

[0126] [プロピレン単独重合体（PP5）の製造]

(1) 固体触媒担体の製造

1L枝付フラスコにSiO₂（AGCエスアイテック製サンスフェアH121）300gをサンプリングし、トルエン800mLを入れ、スラリー化した。次に5L4つ口フラスコへ移液をし、トルエン260mLを加えた。メ

チルアルミノキサン（以下、MAO）－トルエン溶液（10 wt % 溶液）を 2830 mL 導入した。室温のままで、30 分間攪拌した。1 時間で 110 °C に昇温し、4 時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却した。冷却後、上澄みトルエンを抜き出し、フレッシュなトルエンで、置換率が 95 % になるまで、置換を行った。

[0127] (2) 固体触媒の製造（担体への金属触媒成分の担持）

グローブボックス内にて、5 L 4 つ口フラスコにジメチルシリレンビスー（2－メチルー4－フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリドを 1.0 g 秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン 0.5 L および前記（1）で調製した MAO / SiO₂ / トルエンスラリー 2.0 L（固体成分として 100 g）を窒素下に加え、30 分間攪拌し担持を行った。得られたジメチルシリレンビスー（2－メチルー4－フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド / MAO / SiO₂ / トルエンスラリーは n－ヘプタンにて 99 % 置換を行い、最終的なスラリー量を 4.5 リットルとした。この操作は、室温で行った。

[0128] (3) 前重合触媒の製造

前記（2）で調製した固体触媒成分 101 g、トリエチルアルミニウム 11 mL、ヘプタン 80 L を内容量 200 L の攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温 15 ~ 20 °C に保ちエチレンを 303 g 挿入し、180 分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 1 g / L となるよう、ヘプタンにより調整を行った。この前重合触媒は固体触媒成分 1 g 当りポリエチレンを 3 g 含んでいた。

[0129] (4) 本重合

内容量 58 L のジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを 30 kg / 時間、水素を 5 NL / 時間、前記（3）で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 1.7 g / 時間、トリエチルアルミニウム 1.0 mL / 時間を連

続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状重合器の温度は30℃であり、圧力は3.1MPa/Gであった。

[0130] 得られたスラリーは内容量1000Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを50kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.30mol%になるように供給した。重合温度70℃、圧力3.0MPa/Gで重合を行った。

[0131] 得られたスラリーは内容量500Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを15kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.30mol%になるように供給した。重合温度69℃、圧力2.9MPa/Gで重合を行った。

[0132] 得られたスラリーは内容量500Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを12kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.30mol%になるように供給した。重合温度68℃、圧力2.9MPa/Gで重合を行った。

[0133] 得られたスラリーは内容量500Lの攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを13kg/時間、水素を気相部の水素濃度が0.30mol%になるように供給した。重合温度67℃、圧力2.9MPa/Gで重合を行った。

[0134] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン単独重合体（PP5）を得た。プロピレン単独重合体（PP5）は、40kg/hで得られた。プロピレン単独重合体（PP5）は、80℃で真空乾燥を行った。

[0135] 以上のようにして得られたプロピレン単独重合体（PP5）の特性を下記表1に示す。

[0136] [比較例3]

重合を下記のとおり行い、得られたプロピレン単独重合体（PP6）を用いた以外は、実施例1と同様にして延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムの耐電圧を上記方法により測定した。結果を表1に示す。

[0137] [プロピレン単独重合体（PP6）の製造]

(1) 固体状チタン触媒成分の調製

無水塩化マグネシウム 952 g、デカン 4420 mL および 2-エチルヘキシルアルコール 3906 g を、130℃で2時間加熱して均一溶液とした。この溶液中に無水フタル酸 213 g を添加し、130℃でさらに1時間攪拌混合を行って無水フタル酸を溶解させた。得られた均一溶液を23℃まで冷却した後、この均一溶液 750 mL を、-20℃に保持された四塩化チタン 2000 mL 中に1時間かけて滴下した。滴下後、得られた混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジイソブチル (DIBP) 52.2 g を加え、同温度で2時間加熱した。次いで、熱時濾過にて固体部を採取し、この固体部を2750 mL の四塩化チタンに再懸濁させた後、再び110℃で2時間加熱した。加熱終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカンおよびヘキサンを用いて、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで洗浄した。このようにして調製された固体状チタン触媒成分は、ヘキサンスラリーとして保存される。このヘキサンスラリーの一部を乾燥して触媒組成を調べたところ、固体状チタン触媒成分は、チタンを2重量%、塩素を57重量%、マグネシウムを21重量%およびDIBPを20重量%含有していた。

[0138] (2) 前重合触媒の製造

前記(1)で調製した固体状チタン触媒成分 120 g、トリエチルアルミニウム 20.5 mL およびヘプタン 120 L を内容量 200 L の攪拌機付きオートクレーブに入れ、内温 5℃に保ちながら、プロピレンを720 g 加え、60分間攪拌して反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を2回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体状チタン触媒成分濃度で1 g/L の前重合触媒のスラリーを得た。この前重合触媒は固体状チタン触媒成分 1 g 当たり、プロピレン単独重合体を6 g 含んでいた。

[0139] (3) 本重合

内容量 100 L の攪拌器付きベッセル重合器に、プロピレンを110 kg

／時間、前記（２）で調製した前重合触媒のスラリーを 9.8 g／時間、トリエチルアルミニウムを 5.8 mL／時間およびジシクロペンチルジメトキシシランを 2.6 mL／時間、連続的に供給し、水素を、気相部の水素濃度が 0.9 mol % になるように供給した。重合温度 73℃ および圧力 3.2 MPa／G で重合を行った。得られたスラリーを内容量 1000 L の攪拌機付きベッセル重合器に送り、さらに重合を行った。プロピレンを 30 kg／時間および水素を、気相部の水素濃度が 1.3 mol % になるように重合器に供給した。重合温度 71℃ および圧力 3.0 MPa／G で重合を行った。得られたスラリーを内容量 500 L の攪拌機付きベッセル重合器に送り、さらに重合を行った。プロピレンを 46 kg／時間および水素を、気相部の水素濃度が 1.3 mol % になるように重合器に供給した。重合温度 69℃、圧力 2.9 MPa／G で重合を行った。得られたスラリーを失活させた後、液体プロピレンによる洗浄槽に送り、プロピレン単独重合体パウダーを洗浄した。このスラリーを気化させた後、気固分離し、プロピレン単独重合体を得た。得られたプロピレン単独重合体を、コニカル乾燥機に導入して、80℃ で真空乾燥した。次いで、この生成物 100 キログラムに対し、純水 35.9 グラムおよびプロピレンオキサイド 0.63 リットルを加え、90℃ で 2 時間脱塩素処理を行った後に、80℃ で真空乾燥を行うと、プロピレン単独重合体（PP6）が得られた。

[0140] 以上のようにして得られたプロピレン単独重合体（PP6）の特性を下記表 1 に示す。

[0141] [比較例 4]

重合を下記のとおり行い、得られたプロピレン単独重合体（PP7）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムの耐電圧を上記方法により測定した。結果を表 1 に示す。

[0142] [プロピレン単独重合体（PP7）の製造]

（１）固体触媒担体の製造

1 L 枝付フラスコに SiO₂（AGC エスアイテック製サンスフェア H12

1) 300 g をサンプリングし、トルエン 800 mL を入れ、スラリー化した。次に 5 L 4 つ口フラスコへ移液をし、トルエン 260 mL を加えた。メチルアルミノキサン（以下、MAO）-トルエン溶液（10 wt % 溶液）を 2830 mL 導入した。室温のままで、30 分間攪拌した。1 時間で 110 °C に昇温し、4 時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却した。冷却後、上澄みトルエンを抜き出し、フレッシュなトルエンで、置換率が 95 % になるまで、置換を行った。

[0143] (2) 固体触媒の製造（担体への金属触媒成分の担持）

グローブボックス内にて、5 L 4 つ口フラスコに（フェニル）（メチル）メチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（1, 1, 3, 6, 8, 8-ヘキサメチル-1H, 8H-ジシクロペンタ[b, h]フルオレニル）ジルコニウムジクロリドを 1.0 g 秤取った。フラスコを外へ出し、トルエン 0.5 L および前記（1）で調製した MAO/SiO₂/トルエンスラリー 2.0 L（固体成分として 100 g）を窒素下に加え、30 分間攪拌し担持を行った。得られた（フェニル）（メチル）メチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（1, 1, 3, 6, 8, 8-ヘキサメチル-1H, 8H-ジシクロペンタ[b, h]フルオレニル）ジルコニウムジクロリド/MAO/SiO₂/トルエンスラリーは n-ヘプタンにて 99 % 置換を行い、最終的なスラリー量を 4.5 リットルとした。この操作は、室温で行った。

[0144] (3) 前重合触媒の製造

前記（2）で調製した固体触媒成分 101 g、トリエチルアルミニウム 11 mL、ヘプタン 80 L を内容量 200 L の攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温 15 ~ 20 °C に保ちエチレンを 303 g 挿入し、180 分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、固体成分を沈降させ、上澄み液の除去およびヘプタンによる洗浄を 2 回行った。得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度で 1 g/L となるよう、ヘプタンにより調整を行った。この前重合触媒は固体触媒成分 1 g 当りポリエチレンを 3 g

含んでいた。

[0145] (4) 本重合

内容量 58 L のジャケット付循環式管状重合器にプロピレンを 30 kg / 時間、水素を 5 NL / 時間、前記 (3) で製造した触媒スラリーを固体触媒成分として 2.6 g / 時間、トリエチルアルミニウム 1.0 ml / 時間を連続的に供給し、気相の存在しない満液の状態にて重合した。管状重合器の温度は 30 °C であり、圧力は 2.6 MPa / G であった。

[0146] 得られたスラリーは内容量 1000 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 50 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.19 mol % になるように供給した。重合温度 60 °C、圧力 2.5 MPa / G で重合を行った。

[0147] 得られたスラリーは内容量 500 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 15 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.19 mol % になるように供給した。重合温度 59 °C、圧力 2.5 MPa / G で重合を行った。

[0148] 得られたスラリーは内容量 500 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 12 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.19 mol % になるように供給した。重合温度 58 °C、圧力 2.5 MPa / G で重合を行った。

[0149] 得られたスラリーは内容量 500 L の攪拌機付きベッセル重合器へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 13 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.19 mol % になるように供給した。重合温度 57 °C、圧力 2.4 MPa / G で重合を行った。

[0150] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン単独重合体を得た。プロピレン重合体を、40 kg / h で得た後、80 °C で真空乾燥を行うことにより、プロピレン単独重合体 (PP7) が得られた。

[0151] 以上のようにして得られたプロピレン単独重合体 (PP7) の特性を下記表 1 に示す。

[0152] [表1]

表1

項目	単位	実施例			比較例			
		1	2	3	1	2	3	4
PP種	—	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5	PP6	PP7
MFR	g/10分	4.0	4.0	4.0	4.8	4.2	3.1	4.0
mmmm	—	0.97	0.95	0.98	0.91	0.95	0.98	0.94
CFC90℃ 溶出積分量	重量%	0.1	0	0	3.8	5.0	3.4	0.6
CFC100℃ 溶出積分量	重量%	0.1	6.8	0	75	60	5.1	27
CFCピーク トップ温度	℃	116	110	118	101	103	121	115
CFC 半値幅	℃	2.8	4.1	3.8	4.7	5.7	5.8	8.7
融点	℃	158	155	160	145	148	161	152
Cl含量	重量ppm	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1
2, 1-挿入	mol%	0	0	0	0	0.85	0	0
1, 3-挿入	mol%	0	0	0	0.1	0	0	0
HI	重量%	99.5	99.0	99.8	40.0	76.0	98.0	96.0
CXS	%	0.5	0.5	0.3	0.4	0.8	1.4	0.5
延伸フィルム BDV80℃	V/μm	690	670	700	580	560	640	640

請求の範囲

[請求項1] 下記要件 (i) ~ (v), (ix) を満たすコンデンサー用プロピレン単独重合体;

(i) メルトフローレート (MFR; ASTM D1238 に準拠し、230°C、2.16 kg 荷重で測定) が 1~10 g/10 分であること、

(ii) ^{13}C -NMR で測定したメソペンタッド分率 (mmmm) が 0.940~0.995 であること、

(iii) オージクロロベンゼンを用いたクロス分別クロマトグラフ (CFC) による 90°C での溶出積分量が 0.5 重量%以下であること、

(iv) 示差走査熱量計 (DSC) で測定した融点が 152°C 以上であること、

(v) 塩素含量が 2 重量 ppm 以下であること、

(ix) オージクロロベンゼンを用いたクロス分別クロマトグラフ (CFC) により測定した溶出温度に対する溶出成分量のピーク半値幅が 7.0°C 以下であり、ピークトップ温度が 105~130°C であること。

[請求項2] さらに下記要件 (vi) を満たす請求項 1 記載のコンデンサー用プロピレン単独重合体;

(vi) ^{13}C -NMR スペクトルから求められる、全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの 2, 1-挿入に基づく異種結合の割合および 1, 3-挿入に基づく異種結合の割合の和が 0.2 mol% 以下であること。

[請求項3] メタロセン触媒を用いて重合された請求項 1 または 2 記載のコンデンサー用プロピレン単独重合体。

[請求項4] 請求項 1~3 のいずれか記載のプロピレン単独重合体を延伸面倍率 (縦×横の面倍率) 30~80 倍で延伸させてなるコンデンサー用延

伸フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F110/06(2006.01) i, H01B17/56(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F110/06, H01B17/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/006529 A1 (Borealis Technology Oy), 17 January 2008 (17.01.2008), entire text & JP 2009-543364 A & US 2009/0148716 A1 & EP 1883080 A1	1-4
X	JP 2004-506788 A (Exxonmobil Chemical Patents Inc.), 04 March 2004 (04.03.2004), claims; paragraph [0066]; pages 7 to 15 & US 2004/0028903 A1 & US 2004/0030050 A1 & EP 1313782 A & EP 1311593 A & EP 1315858 A & WO 2002/016455 A1 & WO 2002/016480 A2 & WO 2002/016681 A1	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2010 (05.04.10)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2010 (20.04.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050961

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4083820 B1 (Prime Polymer Co., Ltd.), 30 April 2008 (30.04.2008), claims; page 22, line 32 to page 23, line 4 & EP 942013 A1 & US 6350828 B1 & WO 99/07752 A1	1-4
X	JP 9-1652 A (Hoechst AG.), 07 January 1997 (07.01.1997), claims; paragraph [0018], examples & US 6063482 A & US 6063483 A & US 6071598 A & US 6086982 A & EP 745477 A1 & EP 745637 A1 & EP 745638 A1 & EP 745639 A1 & EP 747211 A1 & EP 747212 A1 & EP 755779 A1	1-4
A	WO 01/27124 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 19 April 2001 (19.04.2001), entire text & US 2005/0228155 A1 & EP 1138687 A1 & CN 1327448 A & CN 101434668 A	1-4
A	JP 3618130 B1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 February 2005 (09.02.2005), claims (Family: none)	1-4
A	JP 9-302036 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 25 November 1997 (25.11.1997), claims (Family: none)	1-4
A	WO 2007/134837 A1 (Borealis Technology Oy), 29 November 2007 (29.11.2007), entire text & JP 2009-537674 A & EP 1860125 A1 & CN 101454355 A	1-4
A	JP 2006-143975 A (Prime Polymer Co., Ltd.), 08 June 2006 (08.06.2006), claims (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C08F110/06(2006.01)i, H01B17/56(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F110/06, H01B17/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2008/006529 A1（ボレアリス テクノロジー オサケ ユキチュア）2008.01.17, 全文 & JP 2009-543364 A & US 2009/0148716 A1 & EP 1883080 A1	1 - 4
X	JP 2004-506788 A（エクソンモービル・ケミカル・パテント・インク）2004.03.04, 特許請求の範囲、[0066]、7 - 1 5 頁 & US 2004/0028903 A1 & US 2004/0030050 A1 & EP 1313782 A & EP 1311593 A & EP 1315858 A & WO 2002/016455 A1 & WO 2002/016480 A2 & WO 2002/016681 A1	1 - 4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
0 5 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日
2 0 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）	4 J	9 2 7 9
渡辺 陽子		
電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 4083820 B1 (株式会社プライムポリマー) 2008.04.30, 特許請求の範囲、22頁32行-23頁4行 & EP 942013 A1 & US 6350828 B1 & WO 99/07752 A1	1 - 4
X	JP 9-1652 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 1997.01.07, 特許請求の範囲、[0018]実施例 & US 6063482 A & US 6063483 A & US 6071598 A & US 6086982 A & EP 745477 A1 & EP 745637 A1 & EP 745638 A1 & EP 745639 A1 & EP 747211 A1 & EP 747212 A1 & EP 755779 A1	1 - 4
A	WO 01/27124 A1 (三井化学株式会社) 2001.04.19, 全文 & US 2005/0228155 A1 & EP 1138687 A1 & CN 1327448 A & CN 101434668 A	1 - 4
A	JP 3618130 B1 (三井化学株式会社) 2005.02.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 9-302036 A (三井東圧化学株式会社) 1997.11.25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 4
A	WO 2007/134837 A1 (ボレアリス テクノロジー オイ) 2007.11.29, 全文 & JP 2009-537674 A & EP 1860125 A1 & CN 101454355 A	1 - 4
A	JP 2006-143975 A (株式会社プライムポリマー) 2006.06.08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 4