

明 細 書

発明の名称：

コンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物およびその製造方法、
並びにコンデンサフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、高温耐電圧性及び薄膜延伸性に優れたコンデンサフィルムに適したプロピレン単独重合体組成物およびその製造方法、並びにこれを延伸して得られるコンデンサフィルムに関する。

背景技術

[0002] 二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、機械的特性、耐熱性、透明性、化学的安定性、電気特性等に優れるため、包装用途、テープ用途だけでなく、コンデンサ、電池用セパレータをはじめとする電気用途の様々な分野で幅広く利用されている。特に、コンデンサ用延伸ポリプロピレンフィルムは、高電圧コンデンサだけでなく、スイッチング電源、コンバータ、インバータなどのノイズフィルタ用コンデンサ、平滑コンデンサとしても用いられている。

[0003] これらの用途では、コンデンサの小型化、高容量化が要求されている。また、ハイブリッドカー、電気自動車用途のように高出力化でコンデンサを使用する場合には、トランジスター、コンデンサ等の回路に大電流が流れて使用温度が高くなるため、コンデンサの高温下での耐電圧性も求められている。

[0004] コンデンサの小型化、高容量化のためにはフィルムを薄くすることが有効である。しかしながら、フィルムを薄くすると耐電圧が著しく低下し、コンデンサ使用時にコンデンサフィルムが低い電圧下で絶縁破壊する。他方、フィルム加工面からは、薄膜フィルムの加工時にフィルム破断が起りやすくなり、生産性が著しく低下する。

[0005] 特許文献1には、MFR (Melt Flow Rate) の異なるポリプロピレン組成物を用い、低MFRのポリプロピレンの立体規則性が94～

98%、 M_w/M_n が4～7、厚み1～10 μm の延伸フィルムにおいて、105℃で4回の電圧負荷試験を行い4回目に電気容量の変化率が20%に満たないコンデンサ用フィルムが開示されている。

[0006] 特許文献2には、メタロセンで製造されるポリプロピレンを用い、立体規則性が0.94～0.995、CFC（クロス分別クロマトグラフ）による90℃での溶出積分量が0.5重量%以下であって、延伸倍率30～80倍、厚み1～50 μm のコンデンサ用延伸フィルムが開示されている。

[0007] 特許文献3には、メタロセンで製造されるポリプロピレンを用い、立体規則性が0.90～0.98、 M_w/M_n が2～5、中心性粗さが10～50 nm、厚みが1～5 μm のフィルムであって、コンデンサ用誘電体として常温（25℃）から高温（100℃）にかけて絶縁破壊電圧の減少が抑えられたコンデンサ用二軸延伸ポリプロピレンフィルムが開示されている。

[0008] 特許文献4には、メソペンタッド分率が94%以上98%未満、 M_w が25万以上45万以下、 M_w/M_n が4以上7以下、分子量分布曲線において、対数分子量 $\text{Log}(M) = 4.5$ の時の微分分布値から $\text{Log}(M) = 6$ の時の微分分布値を引いた値が9%以上15%以下である2軸延伸ポリプロピレンフィルムであって、 M_w/M_n をポリプロピレン樹脂の過酸化分解処理によって調整したポリプロピレン原料樹脂を用いるコンデンサ用2軸延伸ポリプロピレンフィルムが開示されている。

[0009] 特許文献5には、メソペンタッド分率の異なるポリプロピレンからなるコンデンサ用金属蒸着フィルムが開示されている。

[0010] 特許文献6には、分子量分布5～10のポリプロピレン樹脂と分子量分布3以下でメソペンタッド分率が30～60%以下のポリプロピレン樹脂からなるコンデンサ用二軸延伸ポリプロピレンフィルムが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2010-254794号公報

特許文献2：国際公開第2010/087328号

特許文献3：特開2012-209541号公報

特許文献4：国際公開第2012/099167号

特許文献5：特開2010-280795号公報

特許文献6：特開2014-205799号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、特許文献1に記載の技術では、高温耐電圧性が不十分である。また、特許文献2から3に記載の技術では、薄膜フィルム成形に必要な延伸性が不十分である。さらに、特許文献4に記載の技術では、高温耐電圧性が不十分である。また、特許文献5の記載の技術では、メソペンタッド分率の低いポリプロピレンが含まれるため耐電圧性が不十分である。また、特許文献6の記載の技術では、メソペンタッド分率が60%のポリプロピレン樹脂が含まれるとフィルムの延伸性は改良されるが、耐電圧が低下するため高温耐電圧性が不十分である。したがって、高温耐電圧性に優れ、かつ薄膜延伸性に優れるコンデンサフィルムの開発が望まれている。

[0013] 本発明は、フィルムの高温耐電圧性及び薄膜延伸性に優れたコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物およびその製造方法、並びにコンデンサフィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明は以下の事項を含む。

[0015] [1] 以下の(A-i)～(A-ii)の特性を有するプロピレン単独重合体(A1)50～99質量%と、以下の(B-i)～(B-ii)の特性を有するプロピレン単独重合体(B1)1～50質量%とを含み(前記プロピレン単独重合体(A1)と前記プロピレン単独重合体(B1)との合計は100質量%)、

(i) メルトフローレート(MFR)が1.0～10.0g/10分であり、

、

(ii) 塩素含有量が2質量ppm以下であることを特徴とするコンデンサ

フィルム用プロピレン単独重合体組成物。

(A-i) ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率 (mmmm) が0.930以上である、

(A-ii) 昇温溶離分別法 (TREF) で測定した溶出ピークの半値幅が4.0°C未満である、

(A-iii) GPCにより測定した分子量分布 M_w/M_n が3.0未満である、

(B-i) ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率 (mmmm) が0.950以上である、

(B-ii) GPCにより測定した分子量分布 M_w/M_n が3.0以上である。

[0016] [2] 以下の(A-i)～(A-iii)の特性を有するプロピレン単独重合体(A2)50～99質量%と、以下の(B-i)～(B-iii)の特性を有するプロピレン単独重合体(B2)1～50質量%とを含み(前記プロピレン単独重合体(A2)と前記プロピレン単独重合体(B2)との合計は100質量%)、

(i) メルトフローレート(MFR)が1.0～10.0 g/10分であり、

(ii) 塩素含有量が2質量ppm以下であることを特徴とするコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物。

(A-i) ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率 (mmmm) が0.930以上である、

(A-ii) 昇温溶離分別法 (TREF) で測定した溶出ピークの半値幅が4.0°C未満である、

(B-i) ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率 (mmmm) が0.950以上である、

(B-ii) GPCにより測定した分子量分布 M_w/M_n が3.0以上である、

(B-i-i-i) 昇温溶離分別法 (TREF) で測定した溶出ピークの半値幅が4.0℃以上である。

[0017] [3] 前記プロピレン単独重合体 (A1) または前記プロピレン単独重合体 (A2) がメタロセン触媒を用いて製造される [1] または [2] に記載のコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物。

[0018] [4] 前記プロピレン単独重合体 (B1) または前記プロピレン単独重合体 (B2) がチーグラ・ナッタ触媒を用いて製造される [1] ~ [3] のいずれかに記載のコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物。

[0019] [5] [1] ~ [4] のいずれかに記載のコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物からなる、厚みが1~50 μmであるコンデンサフィルム。

[0020] [6] 厚みが1~4 μmである請求項5に記載のコンデンサフィルム。

[0021] [7] [1] ~ [4] のいずれかに記載のコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物を延伸面倍率 (縦×横の面倍率) 30~80倍で延伸して得られるコンデンサフィルム。

[0022] [8] コンデンサセパレータフィルムである [5] ~ [7] のいずれかに記載のコンデンサフィルム。

[0023] [9] メタロセン触媒を用いて、以下の (A-i) ~ (A-i-i-i) の特性を有するプロピレン単独重合体 (A1) を製造する工程と、

チーグラ・ナッタ触媒を用いて、以下の (B-i) ~ (B-i-i) の特性を有するプロピレン単独重合体 (B1) を製造する工程と、

前記プロピレン単独重合体 (A1) 50~99質量%と、前記プロピレン単独重合体 (B1) 1~50質量%と (前記プロピレン単独重合体 (A1) と前記プロピレン単独重合体 (B1) との合計は100質量%) を混合する工程と、

を含むコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物の製造方法であって、

(i) 前記コンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物のメルトフロ

ーレート (MFR) が 1.0 ~ 10.0 g / 10 分であり、

(i i) 前記コンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物の塩素含有量が 2 質量 ppm 以下であることを特徴とするコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物の製造方法。

(A - i) ^{13}C -NMR で測定したメソペンタッド分率 (mmmm) が 0.930 以上である、

(A - i i) 昇温溶離分別法 (TREF) で測定した溶出ピークの半値幅が 4.0 °C 未満である、

(A - i i i) GPC により測定した分子量分布 M_w / M_n が 3.0 未満である、

(B - i) ^{13}C -NMR で測定したメソペンタッド分率 (mmmm) が 0.950 以上である、

(B - i i) GPC により測定した分子量分布 M_w / M_n が 3.0 以上である。

[0024] [10] メタロセン触媒を用いて、以下の (A - i) ~ (A - i i) の特性を有するプロピレン単独重合体 (A 2) を製造する工程と、

チーグラ・ナッタ触媒を用いて、以下の (B - i) ~ (B - i i i) の特性を有するプロピレン単独重合体 (B 2) を製造する工程と、

前記プロピレン単独重合体 (A 2) 50 ~ 99 質量%と、前記プロピレン単独重合体 (B 2) 1 ~ 50 質量%と (前記プロピレン単独重合体 (A 2) と前記プロピレン単独重合体 (B 2) との合計は 100 質量%) を混合する工程と、

を含むコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物の製造方法であって、

(i) 前記コンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物のメルトフローレート (MFR) が 1.0 ~ 10.0 g / 10 分であり、

(i i) 前記コンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物の塩素含有量が 2 質量 ppm 以下であることを特徴とするコンデンサフィルム用プロピ

レン単独重合体組成物の製造方法。

(A-i) ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率 (mmmm) が0.930以上である、

(A-ii) 昇温溶離分別法 (TREF) で測定した溶出ピークの半値幅が4.0℃未満である、

(B-i) ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率 (mmmm) が0.950以上である、

(B-ii) GPCにより測定した分子量分布 M_w/M_n が3.0以上である、

(B-iii) 昇温溶離分別法 (TREF) で測定した溶出ピークの半値幅が4.0℃以上である。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、フィルムの高温耐電圧性及び薄膜延伸性に優れたコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物およびその製造方法、並びにコンデンサフィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明に係るコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物（以下、プロピレン単独重合体組成物とも示す）は、上記要件を満たすため、薄膜延伸性に優れ、薄膜フィルムの製造が容易である。さらに、本発明に係るプロピレン単独重合体組成物から得られるフィルムは、高温耐電圧性に優れており、コンデンサフィルムとして好適である。後述するように、本発明では特に該コンデンサフィルムの高温耐電圧の厚み依存性が小さいために、厚みが4 μm 以下である場合、高温耐電圧性が特に優れている。

[0027] プロピレン単独重合体 (A1) はTREFで測定した溶出ピークの半値幅が狭く ((A-ii))、分子量分布も狭い ((A-iii))。このために50質量%以上のプロピレン単独重合体 (A1) を含むプロピレン単独重合体組成物からなるコンデンサフィルムの結晶構造は均一であり、結晶サイズも小さく、絶縁破壊の起点となる欠陥（例えば、ボイド、非晶部のサイズ

）も少ないことが予想される。薄いフィルムの耐電圧性は、欠陥に特に大きな影響を受けると考えられるため、欠陥の少ないフィルムを薄くしても耐電圧性は低下しないと考えられる。

[0028] 一方、プロピレン単独重合体（B 1）は分子量分布が広い（（B - i i））、高分子量成分を含んでいる。高分子量成分は低分子量成分よりも分子鎖間の絡み合いが多く、フィルムの延伸過程においては破断しにくいと考えられる。したがって、50質量%以下のプロピレン単独重合体（B 1）を配合することにより、フィルムの耐電圧性を損なうことなく、延伸性が付与されると推定される。

[0029] 以下、本発明の詳細について説明する。なお、前記プロピレン単独重合体（A 1）および（A 2）をまとめて「プロピレン単独重合体（A）」、前記プロピレン単独重合体（B 1）および（B 2）をまとめて「プロピレン単独重合体（B）」とも示す。

[0030] <プロピレン単独重合体組成物>

本発明に係るプロピレン単独重合体組成物は、前記プロピレン単独重合体（A）と前記プロピレン単独重合体（B）との合計を100質量%とするとき、前記プロピレン単独重合体（A）を50～99質量%、前記プロピレン単独重合体（B）を1～50質量%含む。本発明に係るプロピレン単独重合体組成物は、前記プロピレン単独重合体（A）を60～99質量%、前記プロピレン単独重合体（B）を1～40質量%含むことが好ましく、前記プロピレン単独重合体（A）を70～95質量%、前記プロピレン単独重合体（B）を5～30質量%含むことがより好ましく、前記プロピレン単独重合体（A）を75～90質量%、前記プロピレン単独重合体（B）を10～25質量%含むことがさらに好ましい。

[0031] プロピレン単独重合体（B）の割合が50質量%を超えると、フィルムの高温耐電圧性が低下し、特にフィルムが薄くなると大幅に高温耐電圧性が低下する。プロピレン単独重合体（B）はフィルムの高温耐電圧性が低く、高温耐電圧のフィルム厚み依存性が大きい特徴を有するためである。「山北隆

征、有安富雄、電気学会論文誌A、110巻、11号、817～823頁、平成2年」には、非晶よりも球晶の絶縁破壊電圧が大きいことが報告されており、これは結晶化度が高いほど耐電圧性が高いことを示している。その観点から考察すると、プロピレン単独重合体（B）のフィルムの高温耐電圧性が低い理由として、プロピレン単独重合体（B）は分子量分布が広く、また多くの場合には立体規則性分布も広いため、フィルムに低融点成分が含まれ、結果的に高温下の結晶化度が低下することが推察される。

[0032] 一方、プロピレン単独重合体（B）の割合が1質量%未満の場合には、薄膜延伸性が低下する。延伸性の優れるプロピレン単独重合体（B）の効果がなくなるからである。

[0033] [要件（i）]

本発明に係るプロピレン単独重合体組成物は、メルトフローレート（MFR、ASTM D1238、230℃、2.16kg荷重）が1.0～10.0g/10分であり、好ましくは1.5～8.0g/10分であり、より好ましくは2.0～6.0g/10分であり、さらに好ましくは2.5～5.0g/10分である。

[0034] MFRが1.0g/10分未満の場合、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、所望のフィルムが得られない。また、MFRが10.0g/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大幅に低下する。なお、MFRは、前記プロピレン単独重合体（A）及び前記プロピレン単独重合体（B）のMFR及び配合比を適宜変更することにより、上記範囲内に設定することができる。

[0035] [要件（ii）]

本発明に係るプロピレン単独重合体組成物は、塩素含有量が2質量ppm以下（0～2質量ppm）であり、好ましくは1.5質量ppm以下であり、より好ましくは1質量ppm以下である。塩素含有量が2質量ppmを超えると、得られるフィルムの耐電圧性が低下するだけでなく、長期的なコンデンサ特性も低下する。コンデンサ使用時においてフィルム内部の塩素イオ

ン近傍の電界が局所的に増大し、そこから絶縁破壊が生じやすくなるために耐電圧が低下すると解される。塩素含有量は、後述するメタロセン触媒で得られるプロピレン単独重合体（A）の配合量を増加させたり、プロピレン単独重合体（B）を後処理したりすることにより、上記範囲内に制御することができる。

[0036] また、本発明に係るプロピレン単独重合体組成物の、 ^{13}C -NMRで測定されるメソペンタッド分率（mmmm）は、0.940以上であることが好ましく、0.945以上0.995以下であることがより好ましい。該メソペンタッド分率（mmmm）が0.940未満では、フィルムの高温耐電圧性が低下する場合がある。一方、該メソペンタッド分率（mmmm）が0.995を超えると、延伸時の応力が高くなり、コンデンサ用途に必要な薄さのフィルムが得られない場合や、均一な膜厚分布を有するフィルムが得られない場合がある。

[0037] <プロピレン単独重合体（A1）>

[要件（A-i）]

前記プロピレン単独重合体（A1）は、 ^{13}C -NMR（核磁気共鳴）で測定したメソペンタッド分率（mmmm）が、0.930以上であり、好ましくは0.935以上0.995以下であり、より好ましくは0.940以上0.995以下であり、さらに好ましくは0.945以上0.990以下である。該mmmmが0.930未満では所望の耐電圧性を有するフィルムが得られない。なお、該mmmmが0.995を超えると、延伸時の応力が高くなり、コンデンサ用途に必要な薄さのフィルムが得られない場合や、均一な膜厚分布を有するフィルムが得られない場合がある。

[0038] [要件（A-ii）]

前記プロピレン単独重合体（A1）は、 α -ジクロロベンゼンを用いた昇温溶離分別法（TREF）により測定した溶出温度に対する溶出成分量を示す曲線（TREF溶出曲線）において、溶出ピークの半値幅が4.0℃未満であり、好ましくは2.0℃以上3.8以下であり、より好ましくは2.5

℃以上3.6℃以下であり、さらに好ましくは3.0℃以上3.5℃以下である。該溶出ピークの半値幅が4.0℃以上の場合、フィルムの高温耐電圧性が低下し、特にフィルムが薄くなると大幅に高温耐電圧性が低下する。半値幅、すなわち立体規則性分布が広くなると、フィルムの融点分布が広くなり低融点成分が増加するため、結果的に高温下の結晶化度が低下すると推察される。

[0039] [要件(A-i-i)]

前記プロピレン単独重合体(A1)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定した分子量分布(M_w/M_n 、重量平均分子量 M_w を数平均分子量 M_n で除した値)が3.0未満であり、好ましくは2.0以上3.0未満であり、より好ましくは2.3以上3.0未満であり、更に好ましくは2.5以上2.8以下である。

[0040] <プロピレン単独重合体(A2)>

[要件(A-i)及び要件(A-i-i)]

要件(A-i)及び要件(A-i-i)については、前記プロピレン単独重合体(A1)と同様である。

[0041] <プロピレン単独重合体(A)>

前記プロピレン単独重合体(A)のメルトフローレート(MFR)は特に限定されないが、好ましくは1~100g/10分であり、より好ましくは1~50g/10分であり、更に好ましくは2~30g/10分であり、特に好ましくは3~10g/10分である。該MFRが1g/10分未満の場合には、フィルム内部にゲルが発生する場合がある。また、該MFRが100g/10分を超える場合には、延伸時にフィルム破断が発生する等、フィルムの生産性が低下する場合がある。

[0042] 前記プロピレン単独重合体(A)の、 ^{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は、好ましくは0.2mol%以下であり、より好ましくは0.15mol%以下で

あり、さらに好ましくは0.1mol%以下である。該和が0.2mol%を超えると、プロピレン単独重合体(A)の結晶の乱れが多くなるため、得られるフィルムに含まれる結晶成分が少なくなり、高温耐電圧性が低下する場合がある。

[0043] 前記プロピレン単独重合体(A)の塩素含有量は、プロピレン単独重合体組成物の塩素含有量が2質量ppm以下であれば特に限定されないが、2質量ppm以下が好ましく、1.5質量ppm以下がより好ましく、1質量ppm以下が更に好ましい。

[0044] <プロピレン単独重合体(B1)>

[要件(B-i)]

前記プロピレン単独重合体(B1)は、 ^{13}C -NMR(核磁気共鳴)で測定したメソペンタッド分率(mmmm)が、0.950以上であり、好ましくは0.950以上0.995以下であり、より好ましくは0.955以上0.995以下であり、更に好ましくは0.960以上0.990以下である。該mmmmが0.950未満では所望の耐電圧性を有するフィルムが得られない。なお、該mmmmが0.995を超えると、延伸時の応力が高くなり、コンデンサ用途に必要な薄さのフィルムが得られない場合や、均一な膜厚分布を有するフィルムが得られない場合がある。

[0045] [要件(B-ii)]

前記プロピレン単独重合体(B1)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定した分子量分布(M_w/M_n 、重量平均分子量 M_w を数平均分子量 M_n で除した値)が3.0以上であり、好ましくは3.0以上12.0以下であり、より好ましくは3.5以上12.0以下であり、更に好ましくは6.0以上12.0以下であり、特に好ましくは8.0以上12.0以下である。該分子量分布が3.0未満の場合、薄膜フィルムの延伸性の向上が認められない。

[0046] <プロピレン単独重合体(B2)>

[要件(B-i)及び要件(B-ii)]

要件（B-i）及び要件（B-ii）については、前記プロピレン単独重合体（B1）と同様である。

[0047] [要件（B-iii）]

前記プロピレン単独重合体（B2）は、 α -ジクロロベンゼンを用いた昇温溶離分別法（TREF）により測定した溶出温度に対する溶出成分量を示す曲線（TREF溶出曲線）において、溶出ピークの半値幅が4.0℃以上であり、好ましくは4.0℃以上5.0℃以下であり、より好ましくは4.0℃以上4.8℃以下であり、さらに好ましくは4.0℃以上4.5℃以下である。該溶出ピークの半値幅が4.0℃未満である場合、延伸性が低下することがある。なお、該溶出ピークの半値幅が5.0℃を超えると、フィルムの高温耐電圧性が低下する場合がある。

[0048] <プロピレン単独重合体（B）>

前記プロピレン単独重合体（B）のメルトフローレート（MFR）に特に限定されないが、好ましくは0.5～10g/10分であり、より好ましくは1～7g/10分であり、更に好ましくは2～5g/10分である。該MFRが0.5未満の場合には、フィルムにゲルが発生する場合がある。一方、該MFRが10g/10分を超える場合、フィルムの生産性が低下する場合がある。また、延伸時にフィルム内部の結晶サイズが小さくならず、フィルム延伸による高温耐電圧性の向上効果が小さくなる場合がある。

[0049] 前記プロピレン単独重合体（B）の、 ^{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は、好ましくは0.2mol%以下であり、より好ましくは0.15mol%以下であり、更に好ましくは0.1mol%以下である。該和が0.2mol%を超えると、プロピレン単独重合体（B）の結晶の乱れが多くなるため、得られるフィルムにおける結晶成分が少なくなり、高温耐電圧性が低下する場合がある。

[0050] 前記プロピレン単独重合体（B）の塩素含有量は、プロピレン単独重合体

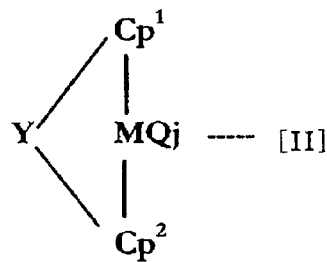
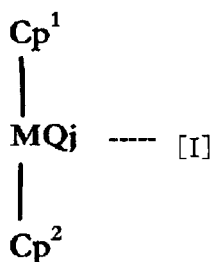
組成物の塩素含有量が2質量ppm以下であれば特に限定されないが、2質量ppm以下が好ましく、1.5質量ppm以下がより好ましく、1質量ppm以下が更に好ましい。

[0051] <プロピレン単独重合体（A）の製造方法>

前記プロピレン単独重合体（A）の製造方法は特に限定されないが、高温耐電圧の観点から前記プロピレン単独重合体（A）を、メタロセン触媒を用いて製造することが好ましい。該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有する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。

[0052] シクロペンタジエニル骨格を分子内に有するメタロセン化合物としては、下記式〔I〕で表されるメタロセン化合物、および下記式〔II〕で表される架橋型メタロセン化合物を例示することができる。これらの中でも、該メタロセン化合物としては下記式〔II〕で表される架橋型メタロセン化合物が好ましい。

[0053] [化1]



[0054] 前記式〔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す。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を示す。Cp¹およびCp²は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基または置換シクロペンタジエニル基である。Cp¹とCp²は互いに同一でも異なってもよい。jは1～4の整数であり、jが2以上の時、Qは互

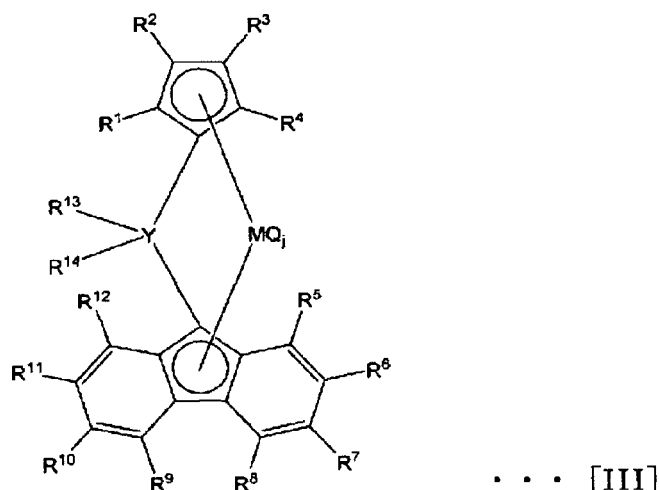
いに同一でも異なってもよい。

[0055] 前記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ヒドロカルビル基で置換された基を包含し、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ロ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。

[0056] 前記式 [I I] において、Y は、炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 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、 $-\text{Ge}-$ 等の 2 価のゲルマニウム含有基、 $-\text{Sn}-$ 等の 2 価のスズ含有基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{N}(\text{Ra})-$ 、 $-\text{P}(\text{Ra})-$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{Ra})-$ 、 $-\text{B}(\text{Ra})-$ または $-\text{Al}(\text{Ra})-$ を示す。Ra は、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 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。

[0057] 前記メタロセン化合物を含む重合触媒としては、下記式 [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ができる化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種以上の化合物、さらに必要に応じて粒子状担体、を含むメタロセン触媒が好ましい。

[0058] [化2]



[0059] 前記式 [I I I] において、 R^1 から R^{14} は、それぞれ独立して、水素原子、炭化水素基又はケイ素含有基である。 R^1 から R^{14} はそれぞれ同一でもよく、異なってもよい。

[0060] 前記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-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-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-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が挙げられる。

[0061] 前記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等が挙げられる。

[0062] 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。

[0063] 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等が挙げられる。

[0064] R^1 、 R^2 、 R^3 及び 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い。 R^2 および R^4 は炭素数1～20の炭化水素基であることがより好ましい。 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さらに好ましい。

[0065] 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。また、 R^7 及び R^{11} が共に水素原子ではないことが好ましく、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 及び R^{11} が全て水素原子ではないことがより好ましい。

[0066] Yは第14族元素であり、炭素、ケイ素、ゲルマニウムが好ましく、炭素がより好ましい。

[0067] R^{13} 、 R^{14} は炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましく、炭素数1～3のアルキル基または炭素数6～20のアリール基であることがより好ましい。 R^{13} 、 R^{14} としては、具体的にはメチル基、エチル基、フェニル基、トリル基等が好ましい。 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いてもよい。また、 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いてもよい。

[0068] Mは第4族遷移金属であり、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ことが好ましい。

[0069] 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である。 j は1～4の整数であり、 j が2以上の時、Qは互いに同一でも異なってもよい。

[0070] 前記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、ヨウ素原子等が挙げられる。前記炭化水素基の具体例としては前述と同様の炭化水素基が挙げられる。

[0071] 前記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。

[0072] 前記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。

[0073] 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。

[0074] 前記式 [I I I] で示される架橋性メタロセン化合物は、例えば、国際公開第01/27124号、国際公開第2014/050816号、国際公開第2014/050817号に開示されている化合物を例示することが出来る。これらの中でも好ましい具体例としては、[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] フルオレン-12'-イル) (3-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、[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] フルオレン-12'-イル) (3-フェニル-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、[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] フルオレン-12'-イル) (1-メチル-3-フェニル-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、[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] フルオレン-12'-イル) (1-フェニル-3-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、[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] フルオレン-12'-イル) (1-p-トリル-3

ーメチルー5-tert-ブチルー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、 [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] フルオレンー12'-イル) (1, 3-ジメチルー5-tert-ブチルー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、 [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] フルオレンー12'-イル) (1, 3-ジフェニルー5-tert-ブチルー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、 [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] フルオレンー12'-イル) (1, 3-ジフェニルー1-メチルー5-tert-ブチルー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、 [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] フルオレンー12'-イル) (1, 3-ジ(p-トリル)ー1-メチルー5-tert-ブチルー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、 [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] フルオレンー12'-イル) (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、 [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] フルオレンー12'-イル) (1, 1-ジメチルー5-tert-ブチルー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、 [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] フルオレンー12'-イル) (1, 1-ジメチルー3-フェニルー5-tert-ブチルー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、 [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] フルオレン

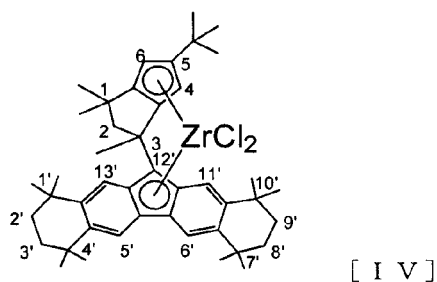
-12'-イル) (1, 1, 3-トリメチル-5-トリメチルシリル-1, 2, 3, 3a-テトラヒドロペンタレン)] ジルコニウムジクロライド、 [3-(1', 1', 4', 4', 7', 7', 10', 10'-オクタメチルオクタヒドロジベンゾ [b, h] フルオレン-12'-イル) (1, 1, 3-トリメチル-5-エチル-1, 2, 3, 3a-テトラヒドロペンタレン)] ジルコニウムジクロライド、 [3-(1', 1', 4', 4', 7', 7', 10', 10'-オクタメチルオクタヒドロジベンゾ [b, h] フルオレン-12'-イル) (1, 1, 3-トリメチル-5-tert-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、 [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] フルオレン-12'-イル) (1, 1, 3-トリエチル-2-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、 [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] フルオレン-12'-イル) (1, 1, 3, 5-テトラメチル-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等を挙げることが出来る。上記のメタロセン化合物を用いたオレフィンの重合では、重合温度が得られる重合体の立体規則性に影響を与える傾向がある。これらのメタロセン化合物は、炭素数3以上の α -オレフィンの重合において高い立体特異性を示すので、高い重合温度条件でも高い立体規則性のオレフィン重合体を与えることが出来る傾向がある。このため、プロセスの簡便性や製造コストなどの面で特に好ましい態様と考えることが出来る。

[0075] これらのチタン誘導体、ハフニウム誘導体を用いてもよい。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。ただし、本発明で用いることができるメタロセン化合物は、上記例示化合物に何ら限定されるものではない。

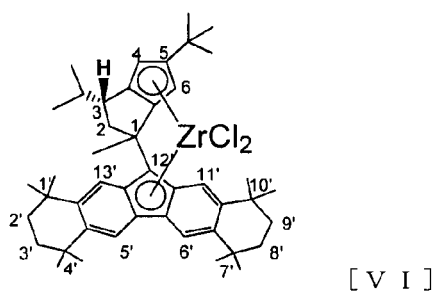
[0076] なお、上記化合物の命名に用いた位置番号について、[3-(1', 1'

、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、[1－(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]フルオレン－12'－イル)(5－tert－ブチル－1－メチル－3－iso－プロピル－1,2,3,4－テトラヒドロペンタレン)]ジルコニウムジクロライド、および[8－(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]フルオレン－12'－イル)(2－(1－アダマンチル)－8－メチル－3,3b,4,5,6,7,7a,8－オクタヒドロシクロペンタ[a]インデン)]ジルコニウムジクロライド、を例にとり、それぞれ下記式[IV]、[V]、および[VII]に示す。なお、式[V]および[VII]については、光学異性体の一つについて示す。また、光学異性体については特に言及していないが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、全ての異性体を包含する。

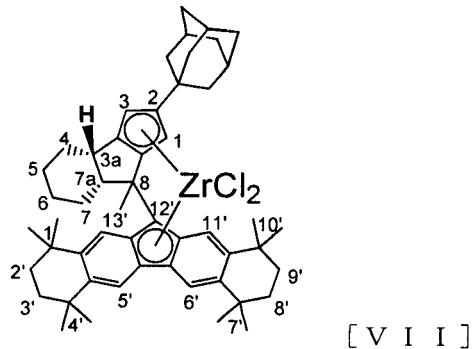
[0077] [化3]



[0078] [化4]



[0079] [化5]



[0080] 前記式 [I I I] で表される架橋性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なる群から選択される少なくとも1種の化合物（共触媒）、さらに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W O O 1 / 2 7 1 2 4 や、特開平 1 1 - 3 1 5 1 0 9 号公報に開示された化合物を制限無く使用することができる。

[0081] プロピレン単独重合体（A 1）が前記要件（A - i）～（A - i i i）を同時に満たすように制御する方法、プロピレン単独重合体（A 2）が前記要件（A - i）～（A - 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、重合温度等の重合条件を適宜設定する方法が挙げられる。

[0082] 具体例としては、触媒として [8 - (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] フルオレン - 12' - イル) (2 - (1 - アダマンチル) - 8 - メチル - 3, 3b, 4, 5, 6, 7, 7a, 8 - オクタヒドロシクロペンタ [a] インデン)] ジルコニウムジクロライドを用い、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 ~ 0.3 mol%とし、好ましくは 0.06 ~ 0.21 mol%、より

好ましくは0.07～0.18mol%とする方法が挙げられる。

[0083] なお、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〔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〕フルオレン-12'-イル) (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、又は〔8-(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〕フルオレン-12'-イル) (2-(1-アダマンチル)-8-メチル-3, 3b, 4, 5, 6, 7, 7a, 8-オクタヒドロシクロペンタ〔a〕インデン)〕ジルコニウムジクロライド、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に係る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。

[0084] <プロピレン単独重合体 (B) の製造方法>

前記プロピレン単独重合体 (B) の製造方法は特に限定されないが、延伸性の観点から前記プロピレン単独重合体 (B) を、チーグラ・ナッタ触媒を用いて製造することが好ましい。特に、前記プロピレン単独重合体 (B) は、固体状チタン触媒成分 (I) と、周期律表の第1族、第2族および第13族からなる群から選択される金属原子を含む有機金属化合物 (II) と、必要に応じて電子供与体 (III) とを含むオレフィン重合用触媒の存在下に重合して得られたものであることが好ましい。以下、該オレフィン重合用触媒の各成分について詳細に説明する。

[0085] <固体状チタン触媒成分 (I)>

前記固体状チタン触媒成分 (I) は、チタン化合物と、マグネシウム化合物と、ハロゲンと、電子供与体 (I) である、環状エステル化合物 (a) および環状エステル化合物 (b) と、任意で電子供与体 (I) である触媒成分 (c) とを含むことが好ましい。これらの化合物は、例えば国際公開第20

06/077945号、国際公開第2006/077946号、国際公開第2008/010459号、国際公開第2009/069483号、特開平7-109314号公報等に記載の化合物を例示することが出来る。

[0086] <チタン化合物>

前記チタン化合物としては、例えば下記式



で示される4価のチタン化合物を挙げることができる。

[0087] 前記式において、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、gは $0 \leq g \leq 4$ である。

[0088] チタン化合物としては、具体的には、 TiCl_4 、 TiBr_4 などのテトラハロゲン化チタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{soC}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ などのジハロゲン化アルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ などのモノハロゲン化アルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-2\text{-エチルヘキシル})_4$ などのテトラアルコキシチタンなどが挙げられる。これらの中でも、チタン化合物としては、テトラハロゲン化チタンが好ましく、四塩化チタンがより好ましい。これらのチタン化合物は単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0089] <マグネシウム化合物>

前記マグネシウム化合物としては、具体的には、塩化マグネシウム、臭化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、フェノキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウムなどのアリーロキシマグネシウム；ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などが

挙げられる。これらのマグネシウム化合物は単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。またこれらのマグネシウム化合物は、他の金属との錯化合物、複化合物または他の金属化合物との混合物であってもよい。

[0090] これらの中でも、マグネシウム化合物としては、ハロゲンを含有するマグネシウム化合物が好ましく、ハロゲン化マグネシウムがより好ましく、塩化マグネシウムが更に好ましい。また、エトキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウムも好ましく用いられる。また、該マグネシウム化合物は、他の物質から誘導されたもの、例えばグリニャール試薬のような有機マグネシウム化合物と、ハロゲン化チタン、ハロゲン化ケイ素、ハロゲン化アルコールなどとを接触させて得られるものであってもよい。例えば、アルコキシマグネシウムとテトラアルコキシチタンとを組み合わせる場合は、ハロゲン化剤として四塩化珪素などを反応させ、ハロゲン化マグネシウムとすることが好ましい。

[0091] <ハロゲン>

前記ハロゲンは、前記チタン化合物の一例である $Ti(OR)_4$ の X 、前記マグネシウム化合物の一例であるハロゲン化マグネシウムのハロゲン等が挙げられる。これらのハロゲンは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0092] <電子供与体 (I)>

前記電子供与体 (I) としては、環状エステル化合物 (a) および環状エステル化合物 (b) と、任意で触媒成分 (c) とを用いることができる。

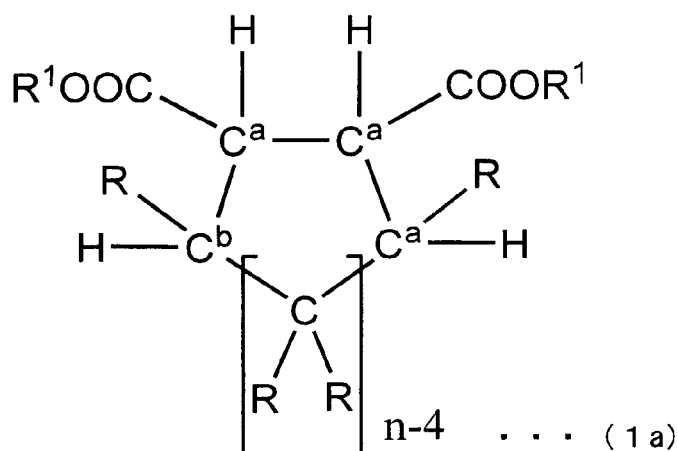
[0093] <環状エステル化合物 (a)>

環状エステル化合物 (a) は、例えば、国際公開第2006/077945号や国際公開第2009/069483号などに記載されている化合物を例示することが出来る。

[0094] 前記環状エステル化合物 (a) としては、下記式 (1a) で表される化合物が好ましい。

[0095]

[化6]



[0096] 前記式(1a)において、 n は5～10の整数、好ましくは5～7の整数、より好ましくは6である。また、 C^a および C^b は、炭素原子を表す。

[0097] 複数個ある R^1 は、それぞれ独立に、炭素数が1～20、好ましくは1～10、より好ましくは2～8、さらに好ましくは4～8、特に好ましくは4～6の1価の炭化水素基である。該炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基などが挙げられる。これらの中でも該炭化水素基としては、 n -ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基が好ましく、 n -ブチル基、イソブチル基が、分子量分布の広いプロピレン系ブロック共重合体を製造できる観点からより好ましい。

[0098] 複数個ある R は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン原子、窒素含有基、酸素含有基、リン含有基、ハロゲン含有基またはケイ素含有基の原子または基である。また、少なくとも1つの R は水素原子以外の原子または基である。該水素原子以外の原子または基としては、炭素数1～20の炭化水素基が好ましい。該炭素数1～20の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i s o -プロピル

基、*n*-ブチル基、*i*so-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、ビニル基、フェニル基、オクチル基などの、炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基が挙げられる。これらの中でも、該炭素数1~20の炭化水素基としては、炭素数1~20の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*so-ブチル基、*sec*-ブチル基がより好ましい。

[0099] 環状骨格中の単結合（ただしC^a-C^a結合およびC^a-C^b結合を除く）は、二重結合に置き換えられていてもよい。すなわち、環状骨格中のC-C結合（*n*が6~10の場合）、C^a-C結合およびC^b-C結合は、二重結合に置き換えられていてもよい。

[0100] 前記式（1a）で表される化合物としては、特に、3,6-ジメチルシクロヘキサノ-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、3,6-ジメチルシクロヘキサノ-1,2-ジカルボン酸ジ*n*-ヘキシル、3,6-ジメチルシクロヘキサノ-1,2-ジカルボン酸ジ*n*-オクチル、3-メチル-6-エチルシクロヘキサノ-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、3-メチル-6-エチルシクロヘキサノ-1,2-ジカルボン酸ジ*n*-ヘキシル、3-メチル-6-エチルシクロヘキサノ-1,2-ジカルボン酸ジ*n*-オクチル、3-メチル-6-*n*-プロピルシクロヘキサノ-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、3-メチル-6-*n*-プロピルシクロヘキサノ-1,2-ジカルボン酸ジ*n*-ヘキシル、3-メチル-6-*n*-プロピルシクロヘキサノ-1,2-ジカルボン酸ジ*n*-オクチル、3,6-ジエチルシクロヘキサノ-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル、3,6-ジエチルシクロヘキサノ-1,2-ジカルボン酸ジ*n*-ヘキシル、3,6-ジエチルシクロヘキサノ-1,2-ジカルボン酸ジ*n*-オクチルが好ましい。これらの化合物はDieckmann反応を利用して製造できる。

[0101] 上記のようなジエステル構造を有する環状エステル化合物（a）には、シス、トランス等の異性体が存在し、どの構造であっても本発明の目的に合致

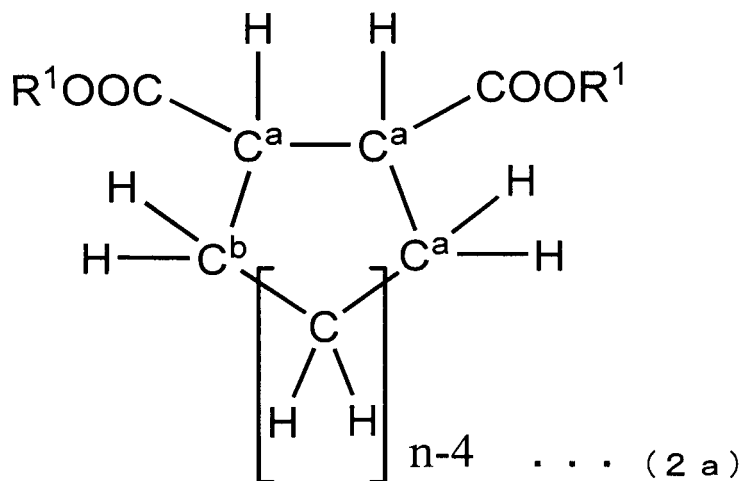
する効果を有するが、トランス体の含有率が高い方が、分子量分布を広げる効果だけでなく、活性や得られる重合体の立体規則性がより高い傾向があるため好ましい。シス体およびトランス体のうちのトランス体の割合は、51%以上が好ましく、55%以上がより好ましく、60%以上が更に好ましく、65%以上が特に好ましい。該トランス体の割合は、100%以下であり、90%以下が好ましく、85%以下がより好ましく、79%以下が更に好ましい。

[0102] <環状エステル化合物 (b)>

環状エステル化合物 (b) は、例えば、国際公開第2006/077946号、国際公開第2009/069483号に記載の化合物を例示することが出来る。

[0103] 前記環状エステル化合物 (b) としては、下記式 (2a) で表されるシクロアルカン-1,2-ジカルボン酸ジエステル構造またはシクロアルケン-1,2-ジカルボン酸ジエステル構造を有する化合物が好ましい。

[0104] [化7]



[0105] 前記式 (2a) において、nは5～10の整数、好ましくは5～7の整数、より好ましくは6である。また、C^aおよびC^bは、炭素原子を表す。

[0106] 複数個あるR¹は、それぞれ独立に、炭素数が1～20、好ましくは1～10、より好ましくは2～8、さらに好ましくは4～8、特に好ましくは4～

6の1価の炭化水素基である。該炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基などが挙げられる。これらの中でも、該炭化水素基としては、*n*-ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基が好ましく、*n*-ブチル基、イソブチル基が、分子量分布の広いプロピレン系ブロック共重合体を製造できる観点からより好ましい。

[0107] 環状骨格中の単結合（ただしC^a-C^a結合およびC^a-C^b結合を除く。すなわち、C-C^a結合、C-C^b結合およびC-C結合（*n*が6～10の場合））は、二重結合に置き換えられていてもよい。

[0108] これらの中でも、前記式（2a）で表される化合物としては、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジイソブチル、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジヘキシル、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジヘプチル、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジオクチル、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジ2-エチルヘキシルが好ましい。触媒性能が高いだけでなく、これらの化合物がDiels-Alder反応を利用して比較的安価に製造できるためである。

[0109] 上記のようなジエステル構造を有する環状エステル化合物（b）には、シス、トランス等の異性体が存在するが、どの構造であっても本発明の目的に合致する効果を有する。シス体およびトランス体のうちのトランス体の割合は、51%以上が好ましく、55%以上がより好ましく、60%以上が更に好ましく、65%以上が特に好ましい。該トランス体の割合は、100%以下であり、90%以下が好ましく、85%以下がより好ましく、79%以下が更に好ましい。この理由は不明であるが、後述する立体異性体のバリエーションが、広分子量分布化に適した領域にあると推測される。

[0110] 特に、前記式（2a）において*n*=6であるシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸ジエステルの場合、該トランス体の純度は前記範囲内であること

が好ましい。該トランス体の純度が51%未満である場合、広分子量分布化の効果、活性、立体特異性等が不十分となることがある。また、該トランス体の純度が79%を超えると広分子量分布化の効果が不十分となることがある。一方、該トランス体の純度が前記範囲内であれば、得られる重合体の分子量分布を広げる効果と、触媒の活性や得られる重合体の高い立体規則性を高いレベルで両立する上で有利なことが多い。

[0111] 前記環状エステル化合物(a)は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、前記環状エステル化合物(b)は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0112] 前記環状エステル化合物(a)と前記環状エステル化合物(b)との合計に対する前記環状エステル化合物(a)の割合(環状エステル化合物(a) / (環状エステル化合物(a) + 環状エステル化合物(b)) × 100 (モル%))は、10モル%以上が好ましく、30モル%以上がより好ましく、40モル%以上がさらに好ましく、50モル%以上が特に好ましい。該割合は、99モル%以下が好ましく、90モル%以下がより好ましく、85モル%以下が更に好ましく、80モル%以下が特に好ましい。

[0113] 前記固体状チタン触媒成分(1)は、固体状チタン触媒成分(1)中の環状エステル化合物(a)の含有量が低くても、極めて分子量分布が広く、高い立体規則性を有するプロピレン重合体を高い活性で与えることができる。この効果の要因は不明であるが、本発明者らは以下のように推測している。

[0114] 環状エステル化合物(a)は置換基Rの存在により環状エステル化合物(b)に比して形成し得る立体構造のバリエーションが極めて多い。このため、分子量分布については環状エステル化合物(a)の影響が支配的になり、前記環状エステル化合物(a)の割合が低くても極めて広い分子量分布のプロピレン重合体を与えることができると考えられる。一方、環状エステル化合物(a)と環状エステル化合物(b)とは比較的構造が似ているため、活性、立体規則性などの基本性能に対しては互いの化合物の効果に影響を与えない(構造が異なる化合物を用いた場合、活性や立体規則性等が激変するこ

とや、一方の化合物の効果が支配的になる例が多くある)。

[0115] また、環状炭化水素構造は、イス型、舟型など多彩な立体構造を形成することが知られている。さらに、環状炭化水素構造が置換基を有すると、取りうる立体構造のバリエーションはさらに増大する。また、環状エステル化合物の環状骨格を形成する炭素原子のうちの、エステル基(COOR¹基)が結合した炭素原子とエステル基(COOR¹基)が結合した他の炭素原子との間の結合が単結合であれば、取りうる立体構造のバリエーションが広がる。この多彩な立体構造を取りうることで、固体状チタン触媒成分(Ⅰ)上に多彩な活性種を形成することに繋がる。その結果、固体状チタン触媒成分(Ⅰ)を用いてプロピレンの重合を行うと、多様な分子量のプロピレン重合体を一度に製造することができる、即ち分子量分布の広いプロピレン系ブロック共重合体を製造することができる。

[0116] 前記環状エステル化合物(a)および(b)は、固体状チタン触媒成分(Ⅰ)を調製する過程で形成されてもよい。例えば、固体状チタン触媒成分(Ⅰ)を調製する際に、環状エステル化合物(a)および(b)に対応する無水カルボン酸やカルボン酸ジハライドと、対応するアルコールとが実質的に接触する工程を設けることで、環状エステル化合物(a)および(b)を固体状チタン触媒成分(Ⅰ)中に含有させることもできる。

[0117] <触媒成分(c)>

前記触媒成分(c)としては、例えば特開平7-109314号公報等に記載のエーテル化合物や、多価カルボン酸エステル等を例示することが出来る。

[0118] これらの中でも、複数の原子を介して2個以上のエーテル結合を有する化合物(c1)として、1,3-ジエーテル類が好ましく、2-イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロ

パンがより好ましい。

[0119] また、これら化合物の中でも、前記多価カルボン酸エステルとしては、芳香族ポリカルボン酸エステルが好ましく、フタル酸エステルがより好ましい。

[0120] 電子供与体成分である触媒成分（c）は、高い触媒活性を維持したまま、得られる重合体の立体規則性を高める効果や、得られる共重合体の組成分布を制御する効果や、触媒粒子の粒形や粒径を制御する凝集剤効果などを示す。また、前記環状エステル化合物（a）および（b）は、さらに分子量分布を制御する効果をも有すると考えられる。

[0121] <固体状チタン触媒成分（I）の調製方法>

前記固体状チタン触媒成分（I）を調製する方法としては、前記固体状チタン触媒成分（I）が前記チタン化合物と、前記マグネシウム化合物と、ハロゲンと、前記電子供与体（I）とを含めばその方法は特に限定されない。例えば下記（P-1）～（P-4）の方法により、前記固体状チタン触媒成分（I）を好ましく調製することができる。

（P-1）マグネシウム化合物および可溶化成分を含む固体状付加物と、電子供与体（I）と、液状状態のチタン化合物とを、不活性炭化水素溶媒共存下、懸濁状態で接触させる方法、

（P-2）マグネシウム化合物および可溶化成分を含む固体状付加物と、電子供与体（I）と、液状状態のチタン化合物とを、複数回に分けて接触させる方法、

（P-3）マグネシウム化合物および可溶化成分を含む固体状付加物と、電子供与体（I）と、液状状態のチタン化合物とを、不活性炭化水素溶媒共存下、懸濁状態で接触させ、且つ複数回に分けて接触させる方法、

（P-4）マグネシウム化合物および可溶化成分を含む液状状態のマグネシウム化合物と、液状状態のチタン化合物と、電子供与体（I）とを接触させる方法。

[0122] 固体状チタン触媒成分（I）を調製する際の温度は、 -30°C ～ 150°C

が好ましく、 $-25^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $-25 \sim 130^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。

[0123] また、固体状チタン触媒成分(1)は、必要に応じて溶媒の存在下で調製することもできる。該溶媒としては、極性を有するトルエンなどの芳香族炭化水素、ヘプタン、ヘキサン、オクタン、デカン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素化合物が挙げられる。これらの中でも該溶媒としては、脂肪族炭化水素が好ましい。

[0124] これらの条件で製造された固体状チタン触媒成分(1)を用いてプロピレンの重合反応を行うと、広い分子量分布の重合体を得られる。さらに、高い触媒活性を示し、得られる重合体の立体規則性が高い。

[0125] <可溶化成分>

前記可溶化成分としては、室温 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度の温度範囲で前記マグネシウム化合物を可溶化できる化合物が好ましい。該化合物としては、例えばアルコール、アルデヒド、アミン、カルボン酸およびこれらの混合物などが好ましい。

[0126] 前記アルコールとしては、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノール、エチレングリコール、2-メチルペンタノール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノールなどの脂肪族アルコール；シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールなどの脂環族アルコール；ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコールなどの芳香族アルコール；n-ブチルセルソルブなどのアルコキシ基を有する脂肪族アルコールなどが挙げられる。

[0127] 前記アルデヒドとしては、カプリックアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒドなどの炭素数7以上のアルデヒドが挙げられる。

[0128] 前記アミンとしては、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、ラウリルアミン、2-エチルヘキシルアミンなどの炭素数6以上のアミンが挙げられる。

- [0129] 前記カルボン酸としては、カプリル酸、2-エチルヘキサノイック酸などの炭素数7以上の有機カルボン酸が挙げられる。
- [0130] これらの中でも、前記可溶化成分としては、前記アルコールが好ましく、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、デカノールがより好ましい。これらの可溶化成分は一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。
- [0131] 前記固体状付加物や前記液状状態のマグネシウム化合物を調製する際のマグネシウム化合物および可溶化成分の使用量については、その種類、接触条件などによっても異なるが、マグネシウム化合物は、可溶化成分の単位容積あたり、0.1～20モル／リットル、好ましくは0.5～5モル／リットルの量で用いられる。また、必要に応じて前記固体状付加物に対して不活性な溶媒を併用することもできる。該溶媒としては、例えばヘプタン、ヘキサン、オクタン、デカンなどの炭化水素化合物が好ましく用いられる。
- [0132] 得られる固体状付加物や液状状態のマグネシウム化合物のマグネシウムと可溶化成分との組成比は、用いる化合物の種類によっても異なるため一概には規定できないが、マグネシウム化合物中のマグネシウム1モルに対して、可溶化成分の量が、好ましくは2.0モル以上、より好ましくは2.2モル以上、さらに好ましくは2.3モル以上、特に好ましくは2.4モル以上、5.0モル以下の範囲内である。
- [0133] 前記固体状チタン触媒成分(1)において、ハロゲン／チタン(原子比)(すなわち、ハロゲン原子のモル数／チタン原子のモル数)は、2～100が好ましく、4～90がより好ましい。環状エステル化合物(a)／チタン(モル比)(すなわち、環状エステル化合物(a)のモル数／チタン原子のモル数)、および、環状エステル化合物(b)／チタン(モル比)(すなわち、環状エステル化合物(b)のモル数／チタン原子のモル数)は、0.01～100が好ましく、0.2～10がより好ましい。可溶化成分／チタン原子(モル比)は、0～100が好ましく、0～10がより好ましい。
- [0134] 環状エステル化合物(a)と環状エステル化合物(b)との好ましい比率

としては、 $100 \times \text{環状エステル化合物 (a)} / (\text{環状エステル化合物 (a)} + \text{環状エステル化合物 (b)})$ の値 (モル%) の下限が、好ましくは5モル%、より好ましくは25モル%、さらに好ましくは40モル%であり、特に好ましくは50モル%である。該値の上限は好ましくは99モル%、より好ましくは90モル%、さらに好ましくは85モル%、特に好ましくは80モル%である。

[0135] マグネシウム／チタン (原子比) (すなわち、マグネシウム原子のモル数／チタン原子のモル数) は、2～100が好ましく、4～50がより好ましい。

[0136] 前記環状エステル化合物 (a) および (b) 以外に含まれても良い成分、例えば可溶化成分および触媒成分 (c) の含有量は、環状エステル化合物 (a) および (b) 100質量%に対して、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは10質量%以下である。

[0137] <有機金属化合物 (I I) >

有機金属化合物 (I I) は、周期表の第1族、第2族および第13族からなる群から選択される金属原子を含む有機金属化合物である。有機金属化合物 (I I) としては、具体的には、第13族金属を含む化合物、例えば、有機アルミニウム化合物、第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、第2族金属の有機金属化合物などを用いることができる。これらの中でも、有機金属化合物 (I I) としては、有機アルミニウム化合物が好ましい。

[0138] <電子供与体 (I I I) >

前記オレフィン重合用触媒は、必要に応じて電子供与体 (I I I) を含んでもよい。該電子供与体 (I I I) としては、有機ケイ素化合物が好ましい。該有機ケイ素化合物としては、例えば下記式 (5) で表される化合物が挙げられる。

[0139] $R_n Si (OR')_{4-n}$ (5)

前記式 (5) において、RおよびR' は炭化水素基であり、nは $0 < n < 4$ の整数である。

[0140] これらの中でも、前記式（５）で示される化合物としては、ビニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシランが好ましい。

[0141] また、前記有機ケイ素化合物としては、下記式（６）で表される化合物も好ましい。

[0142]
$$\text{Si}(\text{OR}^a)_3(\text{NR}^b\text{R}^c) \quad (6)$$

前記式（６）において、 R^a は炭素数１～６の炭化水素基であり、好ましくは炭素数１～６の不飽和または飽和脂肪族炭化水素基であり、より好ましくは炭素数２～６の飽和脂肪族炭化水素基である。 R^a としては、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、 R^a としてはエチル基が好ましい。

[0143] 前記式（６）において、 R^b は炭素数１～１２の炭化水素基または水素原子であり、好ましくは炭素数１～１２の不飽和または飽和脂肪族炭化水素基、あるいは水素原子である。 R^b としては、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等が挙げられる。これらの中でも、 R^b としてはエチル基が好ましい。

[0144] 前記式（６）において、 R^c は炭素数１～１２の炭化水素基または水素原子であり、好ましくは炭素数１～１２の不飽和または飽和脂肪族炭化水素基である。 R^c としては、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等が挙げられる。これらの中でも、 R^c としてはエチル基が好ましい。

[0145] 前記式（６）で表される化合物の具体例としては、ジメチルアミノトリエトキシシラン、ジエチルアミノトリエトキシシラン、ジメチルアミノトリメトキシシラン、ジエチルアミノトリメトキシシラン、ジエチルアミノトリ *n*－プロポキシシラン、ジ－*n*－プロピルアミノトリエトキシシラン、メチル－*n*－プロピルアミノトリエトキシシラン、*t*－ブチルアミノトリエトキシシラン、エチル－*n*－プロピルアミノトリエトキシシラン、エチル－*i* *s* *o*－プロピルアミノトリエトキシシラン、メチルエチルアミノトリエトキシシラン等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0146] また、前記有機ケイ素化合物の他の例としては、下記式（７）で表される化合物が挙げられる。

[0147]
$$RNSi(OR^a)_3 \quad (7)$$

前記式（７）において、*RN*は環状アミノ基である。該環状アミノ基としては、例えば、パーヒドロキノリノ基、パーヒドロイソキノリノ基、１，２，３，４－テトラヒドロキノリノ基、１，２，３，４－テトラヒドロイソキノリノ基、オクタメチレンイミノ基等が挙げられる。*R^a*は、前記式（６）と同義である。

[0148] 前記式（７）で表される化合物としては、具体的には、（パーヒドロキノリノ）トリエトキシシラン、（パーヒドロイソキノリノ）トリエトキシシラン、（１，２，３，４－テトラヒドロキノリノ）トリエトキシシラン、（１，２，３，４－テトラヒドロイソキノリノ）トリエトキシシラン、オクタメチレンイミノトリエトキシシラン等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0149] 前記固体状チタン触媒成分に係る電子供与体などの各種成分は、それぞれ一種を用いてもよく、二種以上組み合わせて用いることもできる。

[0150] ＜プロピレン単独重合体（Ｂ）の製造条件＞

前記プロピレン単独重合体（Ｂ）は、前記オレフィン重合用触媒の存在下にプロピレンを予備重合させて得られる予備重合触媒の存在下、本重合を行

うことで製造されることが好ましい。該予備重合は、オレフィン重合用触媒 1 g 当り好ましくは 0.1 ~ 1000 g、より好ましくは 0.3 ~ 500 g、さらに好ましくは 1 ~ 200 g の量でプロピレンを予備重合させることにより行われる。

[0151] 予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりも高い濃度の触媒を用いることができる。予備重合における前記固体状チタン触媒成分 (I) の濃度は、溶媒 1 リットル当り、チタン原子換算で 0.001 ~ 200 ミリモルが好ましく、0.01 ~ 50 ミリモルがより好ましく、0.1 ~ 20 ミリモルが更に好ましい。

[0152] 予備重合における前記有機金属化合物 (II) の量は、固体状チタン触媒成分 (I) 1 g 当り好ましくは 0.1 ~ 1000 g、より好ましくは 0.3 ~ 500 g の重合体が生成するような量であればよい。具体的には、前記有機金属化合物 (II) の量は、固体状チタン触媒成分 (I) 中のチタン原子 1 モル当り、0.1 ~ 300 モルが好ましく、0.5 ~ 100 モルがより好ましく、1 ~ 50 モルが更に好ましい。

[0153] 予備重合では、必要に応じて前記電子供与体 (III) 等を用いることができる。この際これらの成分の量は、前記固体状チタン触媒成分 (I) 中のチタン原子 1 モル当り 0.1 ~ 50 モルが好ましく、0.5 ~ 30 モルがより好ましく、1 ~ 10 モルが更に好ましい。

[0154] 予備重合は、例えば不活性炭化水素媒体にプロピレンおよび前記触媒成分を加え、温和な条件下にて行うことができる。該不活性炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；およびこれらの混合物などが挙げられる。これらの不活性炭化水素媒体中でも、脂肪族炭化水素が好ましい。このように不活性炭化水素

媒体を用いる場合、予備重合はバッチ式で行うことが好ましい。

[0155] 一方、プロピレン自体を溶媒として予備重合を行うこともでき、また実質的に溶媒のない状態で予備重合することもできる。この場合には、予備重合を連続的に行うことが好ましい。予備重合の温度は、 $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。

[0156] 次に、前記予備重合を経由した後に、または前記予備重合を経由することなく実施される本重合について説明する。前記本重合は、プロピレン単独重合体（B）を製造する工程である。

[0157] 予備重合および本重合は、バルク重合法、溶解重合、懸濁重合などの液相重合法、気相重合法のいずれにおいても実施できる。これらの中でも、バルク重合、懸濁重合などの液相重合または気相重合法が好ましい。

[0158] 本重合がスラリー重合の反応形態を採る場合、反応溶媒としては、上述の予備重合時に用いられる不活性化水素を用いることができる。また、反応温度・圧力において液体であるプロピレンを用いることもできる。

[0159] 本重合においては、前記固体状チタン触媒成分（I）の量は、重合容積1リットル当り、チタン原子に換算して $0.0001 \sim 0.5$ ミリモルが好ましく、 $0.005 \sim 0.1$ ミリモルがより好ましい。また、前記有機金属化合物（II）の量は、重合系中の予備重合触媒成分中のチタン原子1モルに対し、 $1 \sim 2000$ モルが好ましく、 $5 \sim 500$ モルがより好ましい。また、前記電子供与体（III）を使用する場合、前記電子供与体（III）の量は、前記有機金属化合物（II）1モルに対して $0.001 \sim 50$ モルが好ましく、 $0.01 \sim 30$ モルがより好ましく、 $0.05 \sim 20$ モルが更に好ましい。

[0160] 本重合を水素の存在下に行えば、得られる重合体の分子量を調節する（下げる）ことができ、メルトフローレート（MFR）の大きい重合体を得られる。分子量を調整するために必要な水素量は、使用する製造プロセスの種類、圧力、温度によって異なるため、一概に範囲を決定することはできない。それゆえ、目標とする範囲のMFRを有するプロピレン単独重合体（B）が

得られるように、圧力、温度を考慮して水素量を決定することが好ましい。

[0161] 本重合において、プロピレンの重合温度は20～200℃が好ましく、30～100℃がより好ましく、50～90℃が更に好ましい。圧力（ゲージ圧）は、常圧～100 kgf/cm²（9.8 MPa）が好ましく、2～50 kgf/cm²（0.20～4.9 MPa）がより好ましい。

[0162] プロピレン単独重合体（B）はコンデンサフィルムの原料として使用されるため、触媒単位量当たりのポリマー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ことができる。なお、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。

[0163] 前記後処理の方法としては、得られたプロピレン単独重合体（B）を液状のプロピレン、ブタン、ヘキサン、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、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、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独重合体（B）中の塩素含有量を少なくすることができる。

[0164] ＜プロピレン単独重合体組成物の調製方法＞

本発明に係るプロピレン単独重合体組成物の調製方法としては、パウダー状またはペレット状の前記プロピレン単独重合体（A）、前記プロピレン単独重合体（B）、および必要に応じてその他の添加剤を、ドライブレンド、ヘンシェルミキサー等で混合する方法が挙げられる。また、予め単軸または二軸混練機、ニーダ等によってこれらの原料を溶融混練してもよい。該その他の添加剤としては、酸化防止剤、塩素吸収剤等の安定剤、滑剤、可塑剤、難燃化剤、帯電防止剤などが挙げられる。これらの添加剤は、本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

[0165] ＜コンデンサフィルム＞

本発明に係るコンデンサフィルムは、本発明に係るプロピレン単独重合体組成物からなる。本発明に係るコンデンサフィルムの厚さは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $1.5 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $1.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $2 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $2 \sim 4 \mu\text{m}$ である。厚さが $1 \mu\text{m}$ 未満では、フィルム破断が起きやすく、フィルムの生産性が低下する。一方、厚さが $50 \mu\text{m}$ を超えると、コンデンサが小型化できず、また電気容量も小さい。特に、本発明に係るコンデンサフィルムは高温耐電圧の厚み依存性が小さいために厚さが $4 \mu\text{m}$ 以下の薄膜フィルムの場合には、高温耐電圧に顕著な効果が得られる。

[0166] また、本発明に係るコンデンサフィルムは、前記プロピレン単独重合体組成物を、延伸面倍率（縦×横の面倍率） $30 \sim 80$ 倍で、好ましくは $35 \sim 75$ 倍で、より好ましくは $35 \sim 70$ 倍で、更に好ましくは $35 \sim 50$ 倍で延伸して得られるフィルムである。該延伸面倍率が 30 倍以上であることにより、フィルム内部の結晶サイズが小さくなり、より高い絶縁破壊強度を有するフィルムを得ることができる。

[0167] 通常、コンデンサフィルムは、使用温度が上がるほど、またフィルムが薄いほど耐電圧は下がる傾向にある。しかしながら、本発明に係るコンデンサフィルムは、一定の要件を満足したプロピレン単独重合体組成物を用いていることにより、使用温度が高い場合でも本発明に係る薄膜フィルムの耐電圧性は高い特徴を有する。

[0168] 本発明に係るコンデンサフィルムの高温耐電圧は、例えば厚さ $3.0 \mu\text{m}$ のフィルムにおいて、 0.90 kV 以上であることが好ましく、 1.0 kV 以上であることがより好ましい。また、高温耐電圧のフィルム厚み依存性は、 $0.35 \text{ kV} / \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.30 \text{ kV} / \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.25 \text{ kV} / \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。フィルムを薄膜化しても耐電圧の低下が小さいためである。ここで高温耐電圧は、後述する実施例における測定方法で得られる耐電圧（BDV）の値であり、温度は 120°C に設定している。また、高温耐電圧のフィルム

厚み依存性は、後述する実施例における測定方法で得られる絶縁破壊電圧の厚み依存性（ $dBDV/dL$ ）の値である。

[0169] 本発明に係るコンデンサフィルムは、コンデンサの電極間に配置されるコンデンサセパレータフィルムとして用いられることが好ましい。すなわち、本発明は、本発明に係るコンデンサフィルムのコンデンサセパレータフィルムとしての使用を含む。

[0170] <コンデンサフィルムの製造方法>

本発明に係るコンデンサフィルムは、例えば原反シートを製造した後、これを延伸することによって得られる。

[0171] 原反シートの製造方法としては、例えば以下の方法を採用することができる。前述したように、予め各原料を溶融混練してプロピレン単独重合体組成物を製造し、これを原料として用いることもできる。また、プロピレン単独重合体（A）とプロピレン単独重合体（B）とをドライブレンドし、必要に応じて、各種酸化防止剤（イルガノックス1010（商品名、BASF製）、BHT（ジブチルヒドロキソトルエン）、イルガフォス168（商品名、BASF製）など）、ステアリン酸カルシウムなどの各種添加剤をさらに添加したものをを用いることもできる。

[0172] 前記プロピレン単独重合体組成物をホッパーから押出機に供給し、170～300℃、好ましくは200～260℃で加熱溶融してTダイから溶融押出する。その後、これを70～120℃の金属製チルロールで冷却固化させて、未延伸の原反シートが得られる。該原反シートの厚みは特に限定されないが、60～800μmが好ましく、80～400μmがより好ましい。原反シートの厚みが60μm未満である場合、延伸時に破断する場合がある。また、該厚みが800μmを超えると、薄膜のフィルムを得ることができないため、コンデンサ用フィルムとして適さない場合がある。

[0173] 前記原反シートを延伸することで、コンデンサフィルムを作製することができる。延伸方法としては、一軸延伸法、二軸延伸法が挙げられるが、二軸延伸法が好ましい。二軸延伸法としては、フィルムに対して機械方向へ一軸

延伸を行い、次いで機械方向に対して直角方向へ延伸する逐次二軸延伸法、機械方向とそれに対して直角方向へ同時に延伸する同時二軸延伸法などが挙げられる。具体的には、テンター法、チューブラーフィルム法などの逐次二軸延伸法、同時二軸延伸法を用いることができる。

[0174] テンター法では、例えば以下の方法により行うことができる。Ｔダイから溶融押出された溶融シートを冷却ロールで固化させ、該シートを必要により予熱した後延伸ゾーンに導入する。次いで、該シートを機械方向（縦方向）に１２０～１６０℃の温度で３～９倍延伸し、機械方向の直角方向（横方向）に１５０～１９０℃の温度で５～１１倍で延伸する。合計の延伸面倍率は、３０～８０倍、好ましくは３５～７５倍、より好ましくは３５～７０倍、更に好ましくは４０～５０倍である。また、必要に応じて、二軸延伸されたフィルムに対して１６０～１９０℃で熱固定することも出来る。これにより、熱寸法安定性、耐摩耗性などがより向上したフィルムを得ることができる。

実施例

[0175] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら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及びプロピレン単独重合体組成物の諸特性は次のようにして測定した。

[0176] （１）メルトフローレート（MFR）

メルトフローレート（MFR）は、ASTM D1238に準拠して、２３０℃、２．１６ｋｇ荷重の条件下で測定した。

[0177] （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、¹³C-NMRにより、下記条件で測定した。なお、メソペンタッド分率は以下の式で表される値である。

[0178] メソペンタッド分率＝（２１．７ppmでのピーク面積）／（１９～２

3 p p mでのピーク面積)

<測定条件>

装置 J N M - L a m b a d a 4 0 0 (商品名、日本電子(株)製)

分解能 4 0 0 M H z

測定温度 1 2 5 ° 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 (質量比)

パルス幅 7 . 8 μ s e c

パルス間隔 5 s e c

積算回数 2 0 0 0 回

シフト基準 T M S = 0 p p m

モード シングルパルスブロードバンドデカップリング。

[0179] (3) 溶出ピークの半値幅

試料を160°Cでo-ジクロロベンゼン(300ppm BHT含有)に60分間攪拌して溶解し、その後、95°Cで45分間静置した。これを95°CのTREFカラムに導入した後、0.5°C/分の降温速度で-20°Cまで冷却し、その後140°Cまで1.0°C/分の昇温速度で140°Cまで昇温し、溶出曲線を得た。得られた溶出曲線から得られた溶出ピークの高さの半分に位置する温度幅を算出し、その値を溶出ピークの半値幅とした。測定条件は以下の通りである。

[0180] <測定条件>

装置 昇温溶出分別装置 T R E F 2 0 0 + 型 (商品名、P o l y m e r C h A R 社製)

溶離液 o-ジクロロベンゼン(300ppm BHT含有)

試料濃度 0.40% (w/v)

注入量 0.3mL。

[0181] (4) 分子量分布(Mw/Mn)

以下の条件で測定し、得られたクロマトグラムを解析することによってプ

ロピレン単独重合体の M_w/M_n を算出した。分子量の算出はユニバーサルキャリブレーション法により行い、ポリスチレン換算の値を算出した。GPCクロマトグラムのベースラインは、溶出曲線の立ち上がる保持時間を起点とし、分子量1000に相当する保持時間を終点とした。

[0182] <測定条件>

液体クロマトグラフ：ALC/GPC 150-C Plus型（商品名、示差屈折計検出器一体型、Waters製）

カラム：GMH6-HT（商品名、東ソー（株）製）×2本及びGMH6-HTL（商品名、東ソー（株）製）×2本を直列接続

移動相媒体：o-ジクロロベンゼン

流速：1.0 mL/分

測定温度：140℃

サンプル濃度：0.10% (W/W)

サンプル溶液量：500 μ L。

[0183] (5) 塩素含有量

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、400～900℃で燃焼した。その後、燃焼ガスを超純水で捕捉し、濃縮後の試料液を、DIONEX-DX300型イオンクロマト装置（商品名、日本ダイオネック（株）製）および陰イオンカラムAS4A-SC（商品名、ダイオネック社製）を用いて測定して塩素含有量を求めた。

[0184] (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7-145212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。

[0185] (7) 耐電圧 (BDV)

・実施例1～10および比較例1～10

得られたフィルムのBDVをJIS-C2330に準拠して測定した。測定温度は120℃に設定した。厚み120 μ m、150 μ m、170 μ mの

3水準の原反フィルムを縦方向（機械方向）5倍×横方向9倍の逐次二軸延伸（延伸面倍率：4.5倍）で延伸し、厚み2.5～4.0 μm の範囲で3水準のフィルムを作製し、各フィルムの耐電圧を測定した。各耐電圧とフィルムの厚みから最小二乗法により厚み3 μm のときの絶縁破壊電圧[kV]と絶縁破壊電圧の厚み依存性（ $\text{dB V} / \text{d L} [\text{k V} / \mu\text{m}]$ ）を算出した。

[0186] ・参考例1および2

得られた延伸フィルムのBDVをJIS-C2330に準拠して測定した。測定温度は120℃に設定した。厚み150 μm 、175 μm 、200 μm の原反フィルムを縦方向（機械方向）5倍×横方向7倍の逐次二軸延伸（延伸面倍率：3.5倍）で延伸し、厚み4.0 μm を超えて6.0 μm 以下の範囲で3水準のフィルムを作製し、各フィルムの耐電圧を測定した。各耐電圧とフィルム厚みから最小二乗法により厚み5.0 μm のときの絶縁破壊電圧[kV]を算出した。

[0187] <プロピレン単独重合体の製造例>

[製造例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 SiO_2 （商品名：サンスフェアH121、AGCエスアイテック製）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質量％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、新たなトルエンで置換率が95％になるまで置換を行った。

[0188] （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

チルー 1, 2, 3, 3 a-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-トリメチルー 5-tert-ブチルー 1, 2, 3, 3 a-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/トルエンスラリーに対し、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。

[0189] (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、内温を 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。

[0190] 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、固体触媒成分濃度が 1 g/L となるように、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。

[0191] (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) で製造した前重合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を 1.0 mL/時間連続的に供給し、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。

[0192] 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。次いで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。更に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。最後に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0.10 mol %になるように供給した。重合温度67℃、圧力2.9 MPa/Gで重合を行い、40 kg/時間でスラリーが得られた。

[0193] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、コニカル乾燥機に導入して80℃で真空乾燥を行った。

[0194] 以上のようにして得られたプロピレン単独重合体（PP1）の特性を下記表1に示す。なお、PP1にはプロピレン・エチレン共重合体は含まれない。

[0195] [製造例2]（プロピレン単独重合体（PP2）の製造）

（1）固体触媒担体の製造

十分に窒素置換した内容積70 Lの攪拌機付き耐圧容器に窒素雰囲気下、常温にて脱水処理したトルエン31.6 Lを挿入し、さらにSiO₂（商品名：サンスフェアH122、AGCエスアイテック製）1500 gをトルエン8.0 Lに希釈した混合液を挿入した。攪拌回転数100 rpmで攪拌しながら内温を47℃に昇温し、15質量%トリイソブチルアルミニウム/トルエン希釈溶液（日本アルキルアルミ社製）を1.1 L挿入し、更にトルエン2.0 Lを加えた。次に、内温を50℃に昇温し、20質量%メチルアルミノキサン（以下、MAO）/トルエン希釈液（アルベマール社製）5.2 Lを4分割して挿入し、更にトルエン2.0 Lを加えた。その後、内温を50

℃に保持しながら攪拌回転数100rpmで攪拌しながら30分間混合した。

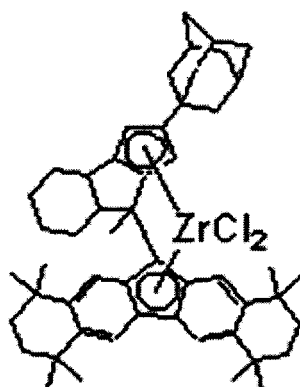
[0196] その後、45分間で内温を95～98℃まで昇温し、4時間担持反応を行った。反応終了後、内温を55～65℃まで降温し、攪拌を止め84分間静置した。その後、上澄み液を32.0L拔出し、新たにトルエン51.0Lを加え、攪拌しながら内温を55～65℃まで昇温した。内温が所定温度に安定したところで攪拌を止め、134分間静置した。その後、上澄み液を51.0L拔出し、新たにトルエン7.0Lを加え室温まで降温することで、MAO/SiO₂/トルエンスラリー25.7Lを得た。

[0197] (2) 固体触媒の製造（担体への金属触媒成分の担持）

十分に窒素置換した内容積20Lの攪拌機付き耐圧容器に窒素雰囲気下、常温にて前記(1)で調製したMAO/SiO₂/トルエンスラリー9.8L（固体成分として864g）を加え、更にn-ヘプタンを2.2L加えた。その後、攪拌回転数130rpmで攪拌しながら内温を35℃に昇温し、界面活性剤（商品名：アデカプルロニックL-71、ADEKA製）17.5gをn-ヘプタン1.0Lに希釈した溶液を挿入し、45分間攪拌混合した。その後、214分間静置し上澄み液を9.7L拔出し、新たにn-ヘプタン8.0Lを加え、攪拌回転数100rpmで攪拌しながら内温を35℃に保持し、続いて177分間静置した。その後、n-ヘプタン7.0Lを加え、予めトルエン3.0Lに希釈しておいた下記式[VIII]で示される異性体混合物13.5gを挿入し、攪拌回転数130rpmで攪拌しながら内温35℃で60分間、錯体担持反応を行った。続いて、トリイソブチルアルミニウム/トルエン溶液を0.94L加え、内温35℃で60分間攪拌した。

[0198]

[化8]



[VIII]

[0199] その後、攪拌を停止して31分間静置し、上澄み液を10.9L拔出し、*n*-ヘプタンを8.0L加え、内温35℃にて攪拌回転数100rpmで攪拌した後に、23分間静置した。続いて、上澄み液を8.0L拔出し、*n*-ヘプタンを9.0L加えて攪拌回転数130rpmにて攪拌しながら常温まで降温した。その結果、スラリー量が12.3リットルの固体触媒スラリーを得た。

[0200] (3) 前重合触媒の製造

十分に窒素置換した内容積270Lの攪拌機付き耐圧容器に窒素雰囲気下、*n*-ヘプタンを43.4L挿入し、前記(2)で調製した固体触媒スラリーを11.8L(固体触媒成分で841g)加え、更に*n*-ヘプタンを28.0L加えた。その後、攪拌回転数を150rpmとして内温35℃まで昇温した。続いて、トリイソブチルアルミニウム／トルエン溶液を0.90L挿入し30分間攪拌混合した。

[0201] 次に、内温35℃に保ち、エチレンを2780g挿入し、360分間攪拌しながら反応させた。重合終了後、未反応エチレンを窒素で置換し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1回行った。得られた前重合触媒を*n*-ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度が4.9g/L、スラリー量が171Lとなるように調整を行った。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。

[0202] (4) 本重合

内容量 70 L の攪拌機付きベッセル重合器にプロピレンを 116.9 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.61 mol % になるように供給した。前記 (3) で製造した前重合触媒スラリーを固体触媒成分として 1.2 g / 時間、トリエチルアルミニウムを 8.7 ml / 時間、界面活性剤 (商品名 : アデカプルロニック L-72、ADEKA 製) を 0.4 g / 時間連続的に供給した。重合温度は 70.0 °C、圧力は 2.94 MPa / G であった。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へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 15.9 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.47 mol % になるように供給した。重合温度 68.9 °C、圧力 2.86 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へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 7.6 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.61 mol % になるように供給した。重合温度 67.4 °C、圧力 2.78 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へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 22.1 kg / 時間、水素を気相部の水素濃度が 0.60 mol % になるように供給した。重合温度 65.4 °C、圧力 2.72 MPa / G で重合を行った。

[0203] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン重合体を得た。プロピレン重合体は、62 kg / 時間で得られた。プロピレン重合体に対し、80 °C で真空乾燥を行った。

[0204] 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。なお、PP2 にはプロピレン・エチレン共重合体は含まれない。

[0205] [製造例 3] (プロピレン単独重合体 (PP3) の製造)

(1) 固体触媒担体の製造

1 L 枝付フラスコに SiO₂ (商品名 : サンスフェア H121、AGC エス

アイテック製) 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 質量% 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、新たなトルエンで置換率が 95 % になるまで置換を行った。

[0206] (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/トルエンスラリーに対し、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。

[0207] (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、内温を 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、固体触媒成分濃度が 1 g/L となるように、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。

[0208] (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) で製造した前重合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を 1.0 ml / 時間連続的に供給し、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 3.1 MPa / G であった。

[0209] 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 0.06 mol % になるように供給した。重合温度 70 °C、圧力 3.0 MPa / G で重合を行った。次に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 0.06 mol % になるように供給した。重合温度 69 °C、圧力 2.9 MPa / G で重合を行った。次に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 0.06 mol % になるように供給した。重合温度 68 °C、圧力 2.9 MPa / G で重合を行った。次に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 0.06 mol % になるように供給した。重合温度 67 °C、圧力 2.9 MPa / G で重合を行い、40 kg / 時間でスラリーが得られた。最後に得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、80 °C で真空乾燥を行った。

[0210] 以上のようにして得られたプロピレン単独重合体 (PP3) の特性を下記表 1 に示す。なお、PP3 にはプロピレン・エチレン共重合体は含まれない。

[0211] [製造例 4] (プロピレン単独重合体 (PP4) の製造)

(1) 固体触媒の製造

内容積 2 リットルの高速攪拌装置 (商品名: TK ホモミクサー M 型、特殊機化工業製) を充分窒素置換した後、この装置に精製デカン 700 ml、市

販塩化マグネシウム 10 g、エタノール 24.2 g およびレオドール SP-S 20（商品名、花王（株）製、ソルビタンジステアレート）3 g を入れた。この懸濁液を攪拌しながら反応系を昇温し、懸濁液を 120℃ にて 800 rpm で 30 分攪拌した。次いで、この懸濁液を、沈殿物が生じないように高速攪拌しながら、内径 5 mm のテフロン（登録商標）製チューブを用いて、予め -10℃ に冷却された精製デカン 1 リットルを張り込んである 2 リットルのガラスフラスコ（攪拌機付）に移した。移液により生成した固体を濾過し、精製 n-ヘプタンで充分洗浄することにより、塩化マグネシウム 1 モルに対してエタノールが 2.8 モル配位した固体状付加物を得た。

[0212] この固体状付加物をデカンで懸濁状にして、マグネシウム原子に換算して 23 mmol の上記固体状付加物を、-20℃ に保持した四塩化チタン 100 ml 中に、攪拌下、導入して混合液を得た。この混合液を 5 時間かけて 80℃ に昇温し、80℃ に達したところで、3,6-ジメチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジイソブチル（シス体、トランス体混合物）を、固体状付加物のマグネシウム原子 1 モルに対して 0.085 モルの割合の量で添加し、40 分間で 110℃ まで昇温した。110℃ に到達したところで更にシクロヘキサン 1,2-ジカルボン酸ジイソブチル（シス体、トランス体混合物）を固体状付加物のマグネシウム原子 1 モルに対して 0.0625 モルの割合の量で添加し、温度を 110℃ で 90 分間攪拌しながら保持することによりこれらを反応させた。

[0213] 90 分間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を 100 ml の四塩化チタンにて再懸濁させた後、昇温して 110℃ に達したところで、45 分間攪拌しながら保持することによりこれらを反応させた。45 分間の反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、100℃ のデカンおよびヘプタンで、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。

[0214] 以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分 ($\alpha-1$) はデカン懸濁液として保存したが、この内の一部を、触媒組成を調べる目的で乾燥した

。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 ($\alpha - 1$) の組成はチタン 3.2 質量%、マグネシウム 17 質量%、塩素 57 質量%、3,6-ジメチルシクロヘキサン 1,2-ジカルボン酸ジイソブチル 10.6 質量%、シクロヘキサン 1,2-ジカルボン酸ジイソブチル 8.9 質量%およびエチルアルコール残基 0.6 質量%であった。

[0215] (2) 前重合触媒の製造

前記 (1) で調製した固体触媒成分 150 g、トリエチルアルミニウム 74.4 mL、ヘプタン 75 L を内容量 200 L の攪拌機付きオートクレーブに挿入し、内温を 10~18℃ に保ち、プロピレンを 900 g 挿入し、60 分間攪拌しながら反応させた。この前重合触媒は遷移金属触媒成分 1 g 当りポリプロピレンを 6 g 含んでいた。

[0216] (3) 本重合

内容量 1000 L の攪拌器付きベッセル重合器に、プロピレンを 132 kg/時間、上記前重合触媒スラリーを遷移金属触媒成分として 1.4 g/時間、トリエチルアルミニウムを 8.4 mL/時間、ジシクロペンチルジメトキシシランを 16.2 mL/時間連続的に供給し、水素を気相部の水素濃度が 2.9 mol% になるように供給した。重合温度 74℃、圧力 3.2 MPa/G で重合を行った。

[0217] 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へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 29 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が 2.5 mol% になるように供給した。重合温度 71℃、圧力 3.1 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へ送り、更に重合を行った。重合器へは、プロピレンを 23 kg/時間、水素を気相部の水素濃度が 2.0 mol% になるように供給した。重合温度 69℃、圧力 3.1 MPa/G で重合を行った。得られたスラリーを失活後、液体プロピレンによる洗浄槽に送液し、ポリプロピレンパウダーを洗浄した。

[0218] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、プロピレン重合体を得た。

得られたプロピレン重合体をコニカル乾燥機に導入して、80℃で真空乾燥を行った。次いで生成物100キログラムに対し、純水60グラムとプロピレンオキサイド0.54リットルを添加して、90℃で2時間脱塩素処理を行った後に80℃にて真空乾燥を行い、ポリプロピレンパウダーを得た。

[0219] 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。

[0220] [製造例5]（プロピレン単独重合体（PP5）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952g、デカン4420mLおよび2-エチルヘキシルアルコール3906g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213g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750mLを、-20℃に保持された四塩化チタン2000mL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）52.2g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2750mL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、再び熱時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を、ヘキサンスラリーとして保存した。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質量%、塩素を57質量%、マグネシウムを21質量%およびDIBPを20質量%含有していた。

[0221] （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120g、トリエチルアルミニウム20.5mLおよびヘプタン120Lを内容量200L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720g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。

[0222] 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が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。

[0223] (3) 本重合

内容量100L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。

[0224] 得られたスラリーを内容量1000L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500L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。

[0225] このスラリーを気化させた後、気固分離し、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、80℃で真空乾燥を行うことで、プロピレン単独重合体を得た。

[0226] 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。

[0227] 〔製造例6〕（プロピレン単独重合体（PP6）の製造）

（1）固体触媒担体の製造

1 L 枝付フラスコにSiO₂（商品名：サンスフェアH121、AGCエスアイテック製）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質量%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、新たなトルエンで置換率が95%になるまで置換を行った。

[0228] （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。

[0229] 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/トルエンスラリーに対し、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。

[0230] （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、内温を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。

[0231] 得られた前重合触媒を精製ヘプタンに再懸濁して、固体触媒成分濃度が1 g/Lとなるように、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。

[0232] (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を1.0 ml/時間連続的に供給し、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2.6 MPa/Gであった。

[0233] 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℃、圧力2.5 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℃、圧力2.5 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℃、圧力2.5 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℃、圧力2.4 MPa/Gで重合を行った。

[0234] 得られたスラリーを気化後、気固分離を行い、生成物を40 kg/時間で得た後、80℃で真空乾燥を行うことにより、プロピレン単独重合体を得た。

。

[0235] 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。なお、PP6にはプロピレン・エチレン共重合体は含まれない。

。

[0236] [実施例1～10]

[プロピレン単独重合体組成物の調製]

表2に示す割合で、各プロピレン単独重合体を配合した。さらに、プロピレン単独重合体100質量部に対して、酸化防止剤として3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエンを0.2質量部、酸化防止剤としてテトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンを0.2質量部、中和剤としてステアリン酸カルシウムを0.01質量部配合してドライブレンドした。その後、単軸押出機を用いて、樹脂温度230℃で溶融混練してプロピレン単独重合体組成物のペレット化を行った。造粒機にはGMZ50-32（商品名、（株）ジーエムエンジニアリング製、L/D=32、50mmφ単軸）を使用した。

[0237] [原反シートの成形]

得られたプロピレン単独重合体組成物のペレットを25mmφのTダイシート成形機（（株）プラスチック工学研究所製）で230℃に溶融後、押し出し、80℃に保持された1個の冷却ロールにより、引張り速度1.0m/分で冷却し、厚み120、150、170μmの原反シートを得た。

[0238] [フィルムの作製]

得られた原反シートを85mm×85mmにカットし、下記の条件で二軸延伸し、厚さ2.5～4.0μmのフィルムを得た。

[0239] 延伸温度幅は、厚み150μmの原反シートを用いて予熱温度幅を1℃刻みで変更し、延伸時にフィルムが破断しなかった温度幅から求めた。高温耐電圧用のフィルムは、前記で得られた延伸可能な温度範囲の中央に位置する温度にて、厚みの異なる原反シートを延伸して作製した。得られたフィルム

について前記の方法に従い耐電圧（BDV）を測定し、耐電圧のフィルム厚み依存性（ dBV/dL ）を算出した。結果を表2に示す。

[0240] <延伸条件>

延伸装置：KAROIV（商品名、ブルックナー社製）

予熱温度：145～160℃

予熱時間：60秒

延伸倍率：縦方向（機械方向）5倍×横方向9倍の逐次二軸延伸（延伸面倍率：45倍）

延伸速度：6m/分

フィルムの厚みは予熱温度によって調節した。

[0241] [比較例1～10]

プロピレン単独重合体組成物の構成を表3に示すように変更した以外は、実施例1と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムの耐電圧等を上記方法により測定した。結果を表3に示す。

[0242] 実施例1～10は、いずれも耐電圧（BDV）が0.95kV以上と高く、耐電圧の厚み依存性（ dBV/dL ）も0.35kV/ μm 以下と小さく、また延伸温度幅も7℃以上と広く、薄膜フィルムの延伸性及び高温耐電圧性が優れていた。

[0243] 一方、比較例1は高温耐電圧性に優れていたが、延伸温度幅が狭かった。また、比較例2～10では、高温耐電圧性に劣っていた。

[0244] [表1]

【表1】

プロピレン単独重合体	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5	PP6
MFR(g/10分)	4.0	3.5	4.0	4.7	3.1	4.0
mmmm	0.95	0.98	0.91	0.97	0.98	0.94
溶出ピークの半値幅(℃)	3.29	3.17	3.32	4.72	4.16	4.20
塩素含有量(質量ppm)	<1	<1	<1	2	2	<1
Mw/Mn	2.6	2.6	2.5	9.8	3.8	3.6
2,1-挿入(mol%)	0	0	0.85	0	0	0
1,3-挿入(mol%)	0	0	0	0	0	0

[0245] [表2]

【表 2】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PP1(質量 %)	90	80	70	60					80	
PP2(質量 %)					90	80	70	60		80
PP4(質量 %)	10	20	30	40	10	20	30	40		
PP5(質量 %)									20	20
MFR(g/10min)	4.0	4.0	4.0	4.0	3.4	3.6	3.5	3.7	3.9	3.4
塩素含有量 (質量 ppm)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
mmmm	0.95	0.95	0.96	0.96	0.98	0.98	0.98	0.98	0.96	0.98
BDV(kV) at 120 °C	1.13	1.08	1.00	0.95	1.32	1.28	1.24	1.15	1.07	1.27
dBDV/dL(kV/μm)	0.15	0.20	0.25	0.34	0.14	0.16	0.20	0.26	0.23	0.18
延伸温度幅 (°C)	8	9	10	11	7	8	8	10	8	7

[0246] [表3]

【表 3】

比較例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PP1(質量 %)	100	40	20			80				
PP2(質量 %)				40	20		80			
PP3(質量 %)								80	80	
PP4(質量 %)		60	80	60	80			20		80
PP5(質量 %)									20	20
PP6(質量 %)						20	20			
MFR(g/10min)	4.0	4.0	4.0	3.8	3.9	4.0	3.5	4.0	3.7	3.7
塩素含有量 (質量 ppm)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
mmmm	0.95	0.96	0.97	0.97	0.97	0.95	0.97	0.92	0.92	0.97
BDV(kV) at 120 °C	1.16	0.78	0.72	0.81	0.76	0.83	0.93	0.74	0.68	0.92
dBDV/dL(kV/μm)	0.15	0.65	0.63	0.68	0.67	0.21	0.18	0.16	0.23	0.72
延伸温度幅 (°C)	6	16	16	14	15	14	6	16	14	13

[0247] [参考例 1 および 2]

プロピレン単独重合体組成物の構成を表 4 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にしてプロピレン単独重合体組成物のペレットを得た。

[0248] [原反シートの成形]

得られたプロピレン単独重合体組成物のペレットを 25 mm φ の T ダイシート成形機（（株）プラスチック工学研究所製）で 230 °C に熔融後、押し

出し、80℃に保持された1個の冷却ロールにより、引張り速度1.0m／分で冷却し、厚み150、175、200μmの原反シートを得た。

[0249] 〔フィルムの作製〕

得られた原反シートを85mm×85mmにカットし、下記の条件で二軸延伸し、厚さが4.0μmを超えて6.0μm以下のフィルムを得た。

[0250] 延伸温度幅は、厚み200μmの原反シートを用いて予熱温度幅を1℃刻みで変更し、延伸時にフィルムが破断しなかった温度幅から求めた。高温耐電圧用のフィルムは、前記で得られた延伸可能な温度範囲の中央に位置する温度にて、厚みの異なる原反シートを延伸して作製した。得られたフィルムについて前記の方法に従い耐電圧（BDV）を測定した。結果を表4に示す。

[0251] ＜延伸条件＞

延伸装置：KAROIV（商品名、ブルックナー社製）

予熱温度：145～160℃

予熱時間：60秒

延伸倍率：縦方向（機械方向）5倍×横方向7倍の逐次二軸延伸（延伸面倍率：35倍）

延伸速度：6m／分。

[0252] 参考例1および2では、フィルムの高温耐電圧性に優れ、また延伸温度幅も大きかった。この理由は、原反シートが厚いために、延伸後のフィルムも厚くなるためにBDVが高く、また原反シートが厚いほど延伸しやすいからである。しかし、この方法では薄膜フィルムは得られない。延伸倍率を大きくして薄膜フィルムを得る方法も考えられるが、通常、延伸機の延伸倍率（特にフィルムの幅方向の延伸倍率）には限界があり、たとえ大きな延伸機を用いたとしても延伸ゾーンの空間が大きくなり、延伸温度の均一性が維持できず、薄膜フィルムが得られない。

[0253]

[表4]

【表 4】

参考例	1	2
PP1(質量 %)	80	
PP2(質量 %)		80
PP4(質量 %)	20	20
MFR(g/10min)	4.0	3.6
塩素含有量 (質量 ppm)	<1	<1
mmmm	0.95	0.98
BDV(kV) at 120 °C	1.38	1.59
dBDV/dL(kV/μm)	1.08	1.28
延伸温度幅 (°C)	12	11

[0254] この出願は、2014年7月31日に出願された日本出願特願2014-156140を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

[0255] 以上、実施形態及び実施例を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明の範囲内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

産業上の利用可能性

[0256] 本発明に係るプロピレン単独重合体組成物から得られるコンデンサフィルムは、高温耐電圧性及び薄膜延伸性に優れているため、本発明に係るプロピレン単独重合体組成物及びコンデンサフィルムの工業的価値は極めて高い。

請求の範囲

[請求項1] 以下の(A-i)～(A-iii)の特性を有するプロピレン単独重合体(A1)50～99質量%と、以下の(B-i)～(B-iii)の特性を有するプロピレン単独重合体(B1)1～50質量%とを含み(前記プロピレン単独重合体(A1)と前記プロピレン単独重合体(B1)との合計は100質量%)、

(i) メルトフローレート(MFR)が1.0～10.0g/10分であり、

(ii) 塩素含有量が2質量ppm以下であることを特徴とするコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物。

(A-i) ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率(mmmm)が0.930以上である、

(A-ii) 昇温溶離分別法(TREF)で測定した溶出ピークの半値幅が4.0℃未満である、

(A-iii) GPCにより測定した分子量分布 M_w/M_n が3.0未満である、

(B-i) ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率(mmmm)が0.950以上である、

(B-ii) GPCにより測定した分子量分布 M_w/M_n が3.0以上である。

[請求項2] 以下の(A-i)～(A-ii)の特性を有するプロピレン単独重合体(A2)50～99質量%と、以下の(B-i)～(B-iii)の特性を有するプロピレン単独重合体(B2)1～50質量%とを含み(前記プロピレン単独重合体(A2)と前記プロピレン単独重合体(B2)との合計は100質量%)、

(i) メルトフローレート(MFR)が1.0～10.0g/10分であり、

(ii) 塩素含有量が2質量ppm以下であることを特徴とするコン

デンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物。

(A-i) ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率 (mmmm) が0.930以上である、

(A-ii) 昇温溶離分別法 (TREF) で測定した溶出ピークの半値幅が4.0℃未満である、

(B-i) ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率 (mmmm) が0.950以上である、

(B-ii) GPCにより測定した分子量分布 M_w/M_n が3.0以上である、

(B-iii) 昇温溶離分別法 (TREF) で測定した溶出ピークの半値幅が4.0℃以上である。

[請求項3] 前記プロピレン単独重合体 (A1) または前記プロピレン単独重合体 (A2) がメタロセン触媒を用いて製造される請求項1または2に記載のコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物。

[請求項4] 前記プロピレン単独重合体 (B1) または前記プロピレン単独重合体 (B2) がチーグラ・ナッタ触媒を用いて製造される請求項1～3のいずれかに記載のコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載のコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物からなる、厚みが1～50 μm であるコンデンサフィルム。

[請求項6] 厚みが1～4 μm である請求項5に記載のコンデンサフィルム。

[請求項7] 請求項1～4のいずれかに記載のコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物を延伸面倍率 (縦×横の面倍率) 30～80倍で延伸して得られるコンデンサフィルム。

[請求項8] コンデンサセパレータフィルムである請求項5～7のいずれかに記載のコンデンサフィルム。

[請求項9] メタロセン触媒を用いて、以下の (A-i) ～ (A-iii) の特

性を有するプロピレン単独重合体（A 1）を製造する工程と、

チーグラ・ナッタ触媒を用いて、以下の（B - i）～（B - i i）の特性を有するプロピレン単独重合体（B 1）を製造する工程と、

前記プロピレン単独重合体（A 1）50～99質量%と、前記プロピレン単独重合体（B 1）1～50質量%と（前記プロピレン単独重合体（A 1）と前記プロピレン単独重合体（B 1）との合計は100質量%）を混合する工程と、

を含むコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物の製造方法であって、

（i）前記コンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物のメルトフローレート（MFR）が1.0～10.0g/10分であり、

（i i）前記コンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物の塩素含有量が2質量ppm以下であることを特徴とするコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物の製造方法。

（A - i） ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率（mmmm）が0.930以上である、

（A - i i）昇温溶離分別法（TREF）で測定した溶出ピークの半値幅が4.0℃未満である、

（A - i i i）GPCにより測定した分子量分布 M_w/M_n が3.0未満である、

（B - i） ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率（mmmm）が0.950以上である、

（B - i i）GPCにより測定した分子量分布 M_w/M_n が3.0以上である。

[請求項10]

メタロセン触媒を用いて、以下の（A - i）～（A - i i）の特性を有するプロピレン単独重合体（A 2）を製造する工程と、

チーグラ・ナッタ触媒を用いて、以下の（B - i）～（B - i i i）の特性を有するプロピレン単独重合体（B 2）を製造する工程と、

前記プロピレン単独重合体（A 2）50～99質量%と、前記プロピレン単独重合体（B 2）1～50質量%と（前記プロピレン単独重合体（A 2）と前記プロピレン単独重合体（B 2）との合計は100質量%）を混合する工程と、
を含むコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物の製造方法であって、

（i）前記コンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物のメルトフローレート（MFR）が1.0～10.0 g／10分であり、

（ii）前記コンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物の塩素含有量が2質量ppm以下であることを特徴とするコンデンサフィルム用プロピレン単独重合体組成物の製造方法。

（A-i） ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率（mmmm）が0.930以上である、

（A-ii）昇温溶離分別法（TREF）で測定した溶出ピークの半値幅が4.0℃未満である、

（B-i） ^{13}C -NMRで測定したメソペンタッド分率（mmmm）が0.950以上である、

（B-ii）GPCにより測定した分子量分布 M_w/M_n が3.0以上である、

（B-iii）昇温溶離分別法（TREF）で測定した溶出ピークの半値幅が4.0℃以上である。