(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
2016 年 9 月 29 日(29.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/153071 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 3/30 (2006.01)　*C08L 1/10* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)　*H01B 3/00* (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059928

(22) 国際出願日: 2016 年 3 月 28 日(28.03.2016)

(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 2015-064532 2015 年 3 月 26 日(26.03.2015) JP

(71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: ▲高▼橋　遼(TAKAHASHI Ryoh); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 山口　清治(YAMAGUCHI Kiyoharu); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 皆川　一泰(MINAKAWA Kazuyasu); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

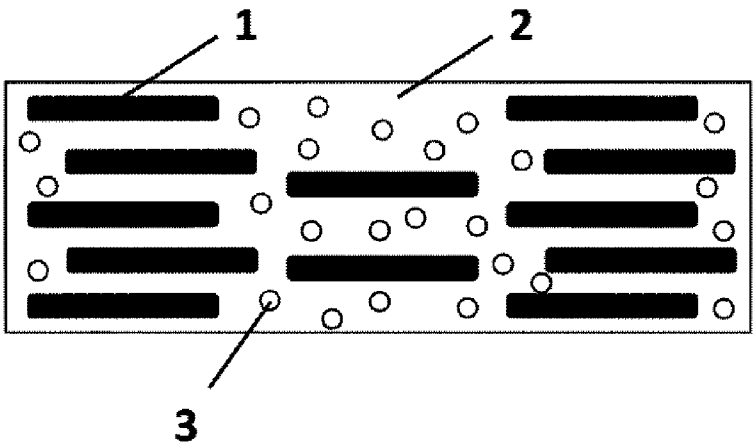
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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**: INSULATING FILM

(54) 発明の名称 : 絶縁フィルム

[図1]



(57) **Abstract**: An insulating film which is formed from a resin composition that contains mica and a cellulose resin selected from the group consisting of cellulose acetate, cellulose acetate butyrate, cellulose acetate propionate and combinations thereof. Preferably, this insulating film additionally contains titanium oxide as a filler.

(57) 要約:　マイカと、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート及びこれらの組合せからなる群から選択されるセルロース系樹脂と、を含む樹脂組成物からなる絶縁フィルム。好ましくは、さらに充填材として酸化チタンを含む、絶縁フィルム。

WO 2016/153071 A1

明　細　書

発明の名称 ： 絶縁フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、絶縁を目的としたフィルムに関する。

背景技術

[0002] 異電位間の絶縁に用いる材料は、（１）エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリプロピレン、ポリブチルテレフタレート等の熱可塑性樹脂などを主成分とし金型内で成形することからなる成形材、（２）耐熱セメント、油変性天然樹脂等からなる充填材、（３）紙、ガラス繊維、ポリアミド布、集成マイカ等を基材とし熱硬化性または熱可塑性樹脂を充填することからなるシート材、（４）ポリイミドフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等のフィルム材に大別される。

これらは使用形態により適宜選択されるが、以下の場合等ではフィルム材を用いることが好適である。（１）小型化を目的として異電位電極間隔を最小限とする場合。この場合、成形材では成形の流動性により最小肉厚が規制され、また充填材では充填時の電極間隔を制御しにくい。（２）曲げ加工を行ったバスバー等、電極間が平面ではない場合。この場合、可撓性がないシート材は適用しにくい。（３）少量生産の場合。この場合、高価な成形型は使用できない。

[0003] 絶縁フィルムの製法は、ポリプロピレンやポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性樹脂を溶融状態でＴダイ等の金型から押し出す溶融製膜法と、溶剤で樹脂を薄めて支持体上に流延し、支持体上で溶剤を蒸発させ、塗装膜を支持体から引き剥がす溶液製膜法に分けられる。

[0004] 絶縁フィルムのうち、フィルムコンデンサ用フィルムとしては、主としてポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等が用いられ、これらは一般的に溶融製膜法で製膜後、２軸延伸で厚さ１～２０μｍとしたものが適用されている（例えば、特許文献１参照）。

[0005] 他の絶縁フィルムの製造方法としては、樹脂と溶剤を混合し攪拌することにより作製したワニスを支持体上に流延し、支持体上で溶剤を蒸発させて製膜する溶液製膜法があり、溶駅製膜法により作製したフィルムは、溶融製膜法により作製したものに比べて強度、耐熱性等に優れることが知られている（例えば、特許文献２参照）。

[0006] また、絶縁材のうち、集成マイカを使用したものは、マイカの高アスペクト比による迷路効果により高耐電圧化が期待でき、平均粒子径が０．１～数ｍｍのマイカを抄造して得られる集成マイカにエポキシ樹脂等を含浸しているものが一般的に適用されている（例えば、特許文献３参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平９－１５７４０７号公報

特許文献2：特開２００１－９８５２号公報

特許文献3：特開昭６２－２７１４５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 絶縁材のうち、集成マイカを使用したものは、集成マイカが抄造法により作製されるため、強度上の問題で薄膜化が困難であり、１００μｍ程度より薄い薄膜フィルムの作製は困難である。

溶融製膜法によるマイカ充填フィルム作製では、マイカ充填による流動性低下により薄膜化が困難であり、特に延伸による薄膜化は極めて困難である。

このためマイカ充填フィルム作製には溶液製膜法が好適ではあるが、溶液製膜法には以下の短所がある。

[0009] 溶液製膜法では、樹脂、マイカ、溶剤を混合し攪拌することにより作製したワニスを支持体上に流延し、支持体上で溶剤を蒸発させる。この蒸発により、膜体積は減少し収縮するが、収縮するのは樹脂部及び溶剤部のみであり

マイカは収縮しないため、樹脂部は溶剤蒸発の前後にて相似形とならない。このため樹脂部収縮に歪を生じ、マイカ配置にて樹脂体積率が大きい部位ではボイドを生じ易い。ここでボイドでは電気火花を生じ易く、絶縁性が低い。

[0010] フィルムコンデンサ素子の体積は、誘電率と電位傾度の二乗値に反比例することから、フィルムコンデンサ素子を小型化するためには誘電率向上と高絶縁性（高電位傾度）が望まれるが、従来フィルムのポリプロピレンやポリエチレンテレフタレートの比誘電率は、それぞれ２．２、３．２と大きくない。マイカのうち硬質マイカの比誘電率は７程度と高く、マイカ充填が好ましいが、上記の通りマイカ充填ではボイドが発生し易く高耐電圧化が困難である。

本発明は、上記問題点を解決し、高耐電圧の絶縁フィルムを提供することを目的とし、特にフィルムコンデンサ用等では高誘電率化することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、上記の課題を解決するために、下記の手法を提供するものである。

（１）マイカと、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート及びこれらの組合せからなる群から選択されるセルロース系樹脂とを含む樹脂組成物からなる絶縁フィルム。

（２）さらに、マイカ片の平均厚さに対して、平均粒径が１倍以下である充填材を含む（１）に記載の絶縁フィルム。

（３）充填材が酸化チタンである（２）に記載の絶縁フィルム。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、高耐電圧の絶縁フィルムを提供することができ、さらに、フィルムコンデンサ用として用いて好適な、高耐電圧かつ高誘電率の絶縁フィルムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の絶縁フィルムの一実施形態を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本実施形態の絶縁フィルムは、マイカ及びセルロース系樹脂を含む樹脂組成物からなるものである。

[0015] 本実施形態の絶縁フィルムに用いる樹脂組成物に含まれるマイカとしては、硬質マイカ、軟質マイカ、合成マイカ等を特に制限無く用いることができる。中でも、誘電率の観点で、硬質マイカを用いることが好ましい。高アスペクト比のマイカを含むことによる迷路効果により、絶縁フィルムを高耐電圧化することができる。

[0016] 本実施形態の絶縁フィルムに用いる樹脂組成物に含まれるセルロース系樹脂は、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート及びこれらの組合せからなる群から選択されるものである。前記セルロース系樹脂は、樹脂そのものの比誘電率が高いとともにマイカ充填による耐電圧の向上効果が大きく、かつ、溶液製膜法でマイカ充填フィルムを作製する際にボイドが発生しにくく高絶縁性のフィルムが得られるため好ましい。中でも、耐電圧向上の観点で、セルロースアセテートブチレートを用いることがより好ましい。

[0017] 本実施形態の絶縁フィルムに用いる樹脂組成物は、さらに、マイカ片の平均厚さに対して、平均粒径が１倍以下である充填材を含んでもよい。

図１に示すように、マイカ１とは別に小粒径の充填材３を加えることにより、セルロース系樹脂２に充填する材料（マイカ１及び小粒径の充填材３）の粒度分布を２峰性とし、セルロース系樹脂２に充填する材料の密な部分と粗な部分を減らして、耐電圧を向上させることができるとともに、溶液製膜法でワニスを支持体上に流延し、支持体上で溶剤を蒸発させる際に膜体積の収縮を均等化してボイドの発生を抑制し、高絶縁性のフィルムが得られるため好ましい。なお、充填材の平均粒径は、質量累積粒度分布が５０％となる粒径（Ｄ５０）を意味し、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（例えば、ベックマン・コールター社製、商品名：ＬＳ２３０）を用いて測定すること

ができる。

[0018] 充填材としては、一般的な無機充填材、有機充填材等を単独でまたは２種以上を組み合わせて、特に制限なく用いることができるが、酸化チタンは、耐電圧と同時に誘電率も向上させることができるため、本実施形態の絶縁フィルムをフィルムコンデンサ用として用いる場合に特に好適である。

[0019] 本実施形態の絶縁フィルムの作製方法としては、溶液製膜法を用いることが好ましい。具体的には、本実施形態に用いる上記の樹脂組成物と溶剤とを、公知の攪拌機等を用いて混合、攪拌してワニスとし、得られたワニスを支持体上に塗工し、支持体上で乾燥させることにより絶縁フィルムを得ることができる。

ワニスを支持体上に塗工する方法としては、例えば、コンマコータ、バーコータ、キスコータ、ロールコータ、グラビアコータ、ダイコータ等の当業者に公知の塗工装置を用いることができる。

実施例

[0020] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0021] 実施例１：マイカ（硬質マイカ、平均粒子径５μｍ、平均アスペクト比２０）を１０体積%、樹脂としてセルロースアセテート（分子量３０，０００）を９０体積%、酢酸エチルをマイカに対して３５質量%希釈とセルロース系樹脂に対して１３質量%希釈となる量の合計となるようにして配合したものをワニスとし、ワニスを自公転式ミキサで攪拌（１０ｍｉｎ、１，０００ｍｉｎ$^{-1}$）、バーコータで塗工（塗工速度６０ｍｍ／ｓｅｃ、ウェット厚さ７６．３μｍ）、乾燥（１２５℃、３０ｍｉｎ）した後に絶縁破壊電圧試験を行い、後述する手法により尺度パラメータηを算出し、比誘電率ε_rを測定した。

[0022] 実施例２：樹脂がセルロースアセテートブチレート（分子量７０，０００）とすることを除いて、実施例１と同じ配合、塗工、乾燥をし、同じ手法により尺度パラメータηを算出し、比誘電率ε_rを測定した。

[0023] 実施例３：樹脂がセルロースアセテートプロピオネート（分子量２５，０００）とすることを除いて、実施例１と同じ配合、塗工、乾燥をし、同じ手法により尺度パラメータηを算出し、比誘電率ε_rを測定した。

[0024] 実施例４：前記マイカを１０体積%、前記セルロースアセテートブチレートを８０体積%、酸化チタン（ルチル、平均粒子径０．２５μｍ）を１０体積%、前記酢酸エチルを配合したものをワニスとし、実施例１と同じ塗工、乾燥をし、同じ手法により尺度パラメータηを算出し、比誘電率ε_rを測定した。

[0025] 比較例１：前記マイカを１０体積%、樹脂としてアクリル樹脂（分子量１，３００，０００）を９０体積%、酢酸エチルを配合したものをワニスとし、実施例１と同じ手法により尺度パラメータηを算出し、比誘電率ε_rを測定した。

[0026] 比較例２：樹脂として前記アクリル樹脂、酢酸エチルを配合したものをワニスとし、実施例１と同じ手法により尺度パラメータηを算出し、比誘電率ε_rを測定した。

[0027] 絶縁破壊電圧試験は、一定の昇圧速度（２５０Ｖｄｃ／ｓｅｃ）で、絶縁破壊が起きるまで電圧を印加した。サンプルが絶縁破壊した時の電圧を記録し、絶縁破壊電圧をサンプルの厚さで除して絶縁破壊電位傾度を算出した。１試料に対し３０点測定し、算出結果をワイブル確率紙にプロットした。プロットより尺度パラメータηを算出した。

ワイブルプロットの手順を以下に示す。（１）試験結果の絶縁破壊電圧を、当該部厚さで除した絶縁破壊電位傾度を求める。（２）絶縁破壊電位傾度のデータを昇順に並べ、その累積数より累積確率を求める。

[数1]

$$\text{累積確率}\ (\%) = \frac{n}{N+1} \times 100 \qquad \text{n：累積数、N：試験総数}$$

（３）絶縁破壊電位傾度と、その累積確率を以下のようにプロットする。

[数2]

$$\text{X軸：} \ln(\text{絶縁破壊電位傾度})$$

$$\text{Y軸：} \ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-\frac{\text{累積確率}}{100}}\right)\right)$$

尺度パラメータη：上記プロットの回帰直線における累積確率が６３．２％の時の絶縁破壊電位傾度。

また、比誘電率ε_rはＬＣＲメータ（Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製、商品名：Ｅ４９８０Ａ）を用いて測定した。

[0028] 試験結果を表１に示す。表１に示す通り、マイカと、セルロース系樹脂とを含む樹脂組成物からなる実施例では、マイカ充填フィルムを溶液製膜法で作製してもボイドが発生しにくいため、高耐電圧化、高誘電率化が達成できることが確認された。

[0029] [表1]

	尺度パラメータη（Vdc・μm^{-1}）	比誘電率ε_r
実施例1	252	3.3
実施例2	305	4.5
実施例3	261	3.7
実施例4	402	7.2
比較例1	211	3.6
比較例2	157	3.3

符号の説明

[0030] １…マイカ、２…セルロース系樹脂、３…充填材

請求の範囲

[請求項1] マイカと、

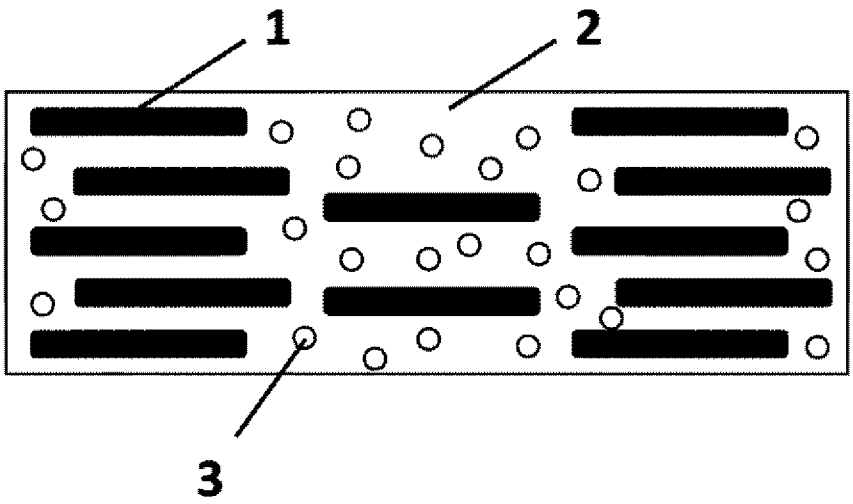
セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート及びこれらの組合せからなる群から選択されるセルロース系樹脂と、

を含む樹脂組成物からなる絶縁フィルム。

[請求項2] さらに、マイカ片の平均厚さに対して、平均粒径が１倍以下である充填材を含む請求項１に記載の絶縁フィルム。

[請求項3] 充填材が酸化チタンである請求項２に記載の絶縁フィルム。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/059928

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01B3/30(2006.01)i, *C08K3/22*(2006.01)i, *C08K3/34*(2006.01)i, *C08L1/10*(2006.01)i, *H01B3/00*(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)
H01B3/30, C08K3/22, C08K3/34, C08L1/10, H01B3/00

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-143709 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 04 June 1996 (04.06.1996), paragraphs [0016], [0029], [0039] to [0041] (Family: none)	1-3
Y	JP 2004-171799 A (Toshiba Corp.), 17 June 2004 (17.06.2004), paragraph [0018] (Family: none)	1-3
A	JP 2005-194302 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 21 July 2005 (21.07.2005), paragraphs [0016], [0029] (Family: none)	1-3

☐ 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	Date of mailing of the international search report
28 April 2016 (28.04.16)	17 May 2016 (17.05.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５９９２８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B3/30(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08L1/10(2006.01)i, H01B3/00(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B3/30, C08K3/22, C08K3/34, C08L1/10, H01B3/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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）

WPIDS/WPIX (STN)

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
Y	JP 8-143709 A (ダイセル化学工業株式会社) 1996.06.04, [0016], [0029], [0039]-[0041] (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2004-171799 A (株式会社東芝) 2004.06.17, 段落[0018] (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2005-194302 A (ダイセル化学工業株式会社) 2005.07.21, [0016], [0029] (ファミリーなし)	1-3

☐　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
「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
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２８．０４．２０１６	１７．０５．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｘ　９４４３
大畑　通隆
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７