

(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
2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/148547 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) H01G 4/18 (2006.01)
B29C 55/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057517
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 19 日(19.03.2014)
- (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 2013-059847 2013 年 3 月 22 日(22.03.2013) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 門野照雄(MONNO, Teruo); 〒3000015 茨城県土浦市北神立町 2 番 1 東レ株式会社 土浦工場内 Ibaraki (JP). 浅野哲也(ASANO, Tetsuya); 〒3000015 茨城県土浦市北神立町 2 番 1 東レ株式会社 土浦工場内 Ibaraki (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, LT, 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, 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: BIAXIALLY ORIENTED POLYPROPYLENE FILM, METALLIZED FILM AND FILM CAPACITOR

(54) 発明の名称: 二軸配向ポリプロピレンフィルム、金属化フィルムおよびフィルムコンデンサ

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a biaxially oriented polypropylene film which exhibits excellent voltage resistance and reliability in high-voltage capacitor uses, ensures stable productivity and element workability, and consequently has excellent dimension stability which is favorable for capacitor use and the like, and at high temperatures has low thermal shrinkage, and in particular, has low thermal-shrinkage stress. The present invention pertains to a biaxially oriented polypropylene film which exhibits a meso pentad fraction of at least 95% and less than 98%, has a thickness of 1-3 μ m, and has a thermal-shrinkage stress at 140°C of 0N/mm² to 1N/mm², inclusive, in the widthwise direction.

(57) 要約: 本発明は、高電圧用コンデンサ用途において、優れた耐電圧性と信頼性を発揮し、安定した生産性、素子加工性を確保するため、コンデンサ用等に好適な寸法安定性に優れ、高温での熱収縮率が低く、特に熱収縮応力が小さい二軸配向ポリプロピレンフィルムを提供することを課題とする。本発明はメソペンタッド分率が 95%以上 98%未満であり、厚みが 1~3 μ m であり、幅手方向の 140°C での熱収縮応力値が 0 N/mm² 以上 1 N/mm² 以下である二軸配向ポリプロピレンフィルムである。



WO 2014/148547 A1

明 細 書

発明の名称：

二軸配向ポリプロピレンフィルム、金属化フィルムおよびフィルムコンデンサ

技術分野

[0001] 本発明は、工業用等に好適な二軸配向ポリプロピレンフィルムに関するものであり、さらに詳しくは高温時においても安定した、高い耐電圧性を維持したコンデンサ用誘電体として好適な二軸配向ポリプロピレンフィルムに関する。

背景技術

[0002] 二軸配向ポリプロピレンフィルムは、透明性、機械特性、電気特性等に優れるため、包装用途、テープ用途、ケーブルラッピングやコンデンサをはじめとする電気用途等の様々な用途に用いられている。

[0003] この中でもコンデンサ用途は、その優れた耐電圧特性、低損失特性から直流用途、交流用途に限らず高電圧コンデンサ用に特に好ましく用いられている。

[0004] 最近では、各種電気設備がインバーター化されつつあり、それに伴いコンデンサの小型化、大容量化の要求が一層強まってきている。そのような市場要求、特に自動車用途（ハイブリッドカー用途を含む）や太陽光発電、風力発電用途の要求を受け、二軸配向ポリプロピレンフィルムの耐電圧性・耐熱性を向上させ、生産性、加工性を維持させつつ、一層の薄膜化が必須な状況となってきた。

[0005] かかる二軸配向ポリプロピレンフィルムは、耐電圧性、耐熱性、生産性、加工性の観点から表面を適度に粗面化する必要がある。粗面化はフィルムの滑り性や油含浸性の向上、あるいは金属蒸着コンデンサでは保安性を付与するため特に重要である。ここでいう保安性とは、該誘電体フィルム上に形成した金属蒸着膜を電極とする金属蒸着コンデンサにおいて、異常放電時に蒸

着金属が放電エネルギーによって飛散することで絶縁性を回復させ、ショートを防止することでコンデンサの機能を維持、またはコンデンサの破壊防止する機能である。この保安性は安全性からも極めて重要な特性である。

[0006] かかる粗面化方法としては、これまでエンボス法やサンドブラスト法などの機械的方法、溶剤によるケミカルエッチング等の化学的方法、ポリエチレン等の異種ポリマーを混合したシートを配向する方法、 β 晶を生成させたシートを配向する方法等が提案されている（特許文献 1 参照）。

[0007] しかし、機械的方法および化学的方法では粗さ密度が低く、また β 晶を生成させたシートを配向する方法では粗大突起が生じやすいという問題があった。これらの方法で粗面化したフィルムは、コンデンサ形成時にフィルム層間への油含浸が不十分となり、部分的に未含浸部分を生じやすく、コンデンサ寿命が低下する場合があった。一方、ポリエチレン等の異種ポリマーを配合したシートを配向する方法では、コンデンサ形成時に気泡の残存は少ないが、該フィルムをリサイクルした場合に、異種のポリマーがリサイクルした後の用途に不適切な場合があり、リサイクル性に劣るという問題があった。

[0008] また、いずれの方法による二軸配向ポリプロピレンフィルムも、コンデンサの高温 100°C 以上での使用条件として、電位傾度が $250\text{ V}/\mu\text{m}$ 以上の厳しい条件下では、保安性が十分でなく、信頼性の面で問題を生じることがあった。ここで電位傾度とはコンデンサの誘電体フィルムに印加された電圧を該フィルム厚みで除したものである。

[0009] 粗さ密度や突起の均一性について注目した技術として、高熔融張力ポリプロピレンを使用したフィルム（たとえば特許文献 3 参照）や、上述のポリプロピレンフィルムと通常のポリプロピレンフィルムとを積層したフィルム（たとえば特許文献 2 参照）が提案されている。しかし高熔融張力ポリプロピレン樹脂そのものをコンデンサ用のフィルム用として使用する場合は樹脂の構造上十分な耐圧性、耐熱性を得ることができず、特に高温での絶縁破壊電圧が著しく低下するという問題があった。また、高熔融張力ポリプロピレンを使用したフィルムと通常のポリプロピレンフィルムとを積層する技術では

、特にフィルム厚みが5 μm 以下の薄膜フィルムでは、コンデンサ用フィルムに要求される均一な積層厚みを得ることが難しいという問題があった。また、特許文献4では表面の粗面化度をコントロールした二軸配向ポリプロピレンフィルムを開示しているが、フィルム表面の粗面化度を制御する上では十分とは言えなかった。

[0010] 少なくとも片面のフィルム表面における粗さを規定した特許文献4、5については、微細な粗面を形成する方法として、キャスト原反シートの β 晶分率をある範囲内とすることで、素子巻き性と耐圧性とをバランスさせることができるとされている。しかし、その製造方法は、フィルム両面の粗面化度を十分コントロールできるものではなく、かつ得られたフィルムの微細な粗面程度では、特に自動車用途のコンデンサに求められる耐圧性と耐熱性、加工性を十分満たすものではなかった。

[0011] 特許文献6、7では、フィルムの熱収縮率について規定したものであるが、使用する原料の立体規則性がかなり高いため、生産性の悪化、また高温での耐電圧性、つまり高温下でのコンデンサの容量減少や寸法安定性についても必ずしも十分とはいえなかった。さらなる高温での耐電圧向上のため、コンデンサ作製においてもプロセス条件が高温化するなかでコンデンサとしてのさらなる耐熱化、フィルム寸法安定性が求められてきている。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開2001-324607号公報
特許文献2：特開2001-129944号公報
特許文献3：特開2001-72778号公報
特許文献4：特開平11-147962号公報
特許文献5：特開2007-308604号公報
特許文献6：特開平10-119127号公報
特許文献7：特開平8-294962号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は、高電圧用コンデンサ用途においても優れた耐電圧性と、高電圧下でも容量変化が少ないという信頼性を有し、コンデンサへの加工性を確保する二軸配向ポリプロピレンフィルムを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0014] 上記課題を解決するために、本発明は以下のポリプロピレンフィルムを開示する。

(1) ポリプロピレンを含有し、前記ポリプロピレンのメソペンタッド分率が95%以上98%未満であり、マイクロメータ法による厚みが1～3 μ mであり、幅手方向の140℃での熱収縮応力値が0～1N/mm²である二軸配向ポリプロピレンフィルム。

- [0015] そして、本発明は、上記フィルムの好ましい態様として、以下のポリプロピレンフィルムを開示する。

(3) 長手方向の140℃での熱収縮応力値が0.5～2N/mm²である、前記二軸配向ポリプロピレンフィルム。

(4) 長手方向と幅手方向の140℃での熱収縮応力値の総和が、0.5～2.5N/mm²である、前記いずれかの二軸配向ポリプロピレンフィルム。

(5) 140℃15分処理後の熱収縮率が、長手方向において4～7%、幅手方向において0～2%である、前記いずれかの二軸配向ポリプロピレンフィルム。

(6) 長手方向と幅手方向の120℃15分処理後のそれぞれの熱収縮率の和が2.5%以下である、前記いずれかの二軸配向ポリプロピレンフィルム。

(7) 前記いずれかの二軸配向ポリプロピレンフィルムの少なくとも片面に金属膜が設けられてなる金属化フィルム。

(8) 金属膜の表面電気抵抗値が1～20 Ω /□の範囲内にある、前記金属化フィルム。

- [0016] そして、本発明は上記金属化フィルムの用途として、以下のフィルムコン

デンサを開示する。

(9) 前記いずれかの金属化フィルムを有するフィルムコンデンサ。

[0017] そして、本発明は前記いずれかの二軸配向ポリプロピレンの製造方法として、以下の方法を開示する。

(10) ポリプロピレン樹脂を溶融押出しし、未延伸シートを得る工程
前記未延伸シートを二軸延伸し、フィルムを得る工程、
前記フィルムを20～30%弛緩する工程(1)を有する前記何れかの二軸配向フィルムの製造方法。

(11) 弛緩する工程(1)が複数の弛緩する工程(II)からなり、最初の工程(II)における弛緩率が他の段の弛緩率に比べて高い、前記二軸配向フィルムの製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、耐電圧性に優れ、高電圧下でも容量変化が少なく、コンデンサーへの加工性が確保された二軸配向ポリプロピレンフィルムが得られる。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、フィルム中のポリプロピレンのメソペンタッド分率が95%以上98%未満である。またそのフィルムはマイクロメータ法による厚みが1～3 μm であり、幅手方向の140℃での熱収縮応力値が0～1N/ mm^2 である。

[0020] まず、厚みについて説明する。本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、コンデンサ素子サイズと製膜安定性の点から、マイクロメータ法によるフィルム厚みが1～3 μm であることが好ましい。フィルム厚みは、1.2 μm 以上、さらに1.5 μm 以上が好ましい。また2.5 μm 以下、さらに2.3 μm 以下が好ましい。フィルムの厚みが薄すぎると、機械的強度や絶縁破壊強度、耐熱性に劣る場合がある。また、フィルムの厚みが厚すぎると均一な厚みのフィルムを製膜することが困難になり、またコンデンサ用の誘電体として用いた場合、体積当たりの容量が小さくなる。

[0021] また、本発明のフィルムが含有するポリプロピレンはメソペンタッド分率が95%以上98%未満である。98%以上であると、薄いフィルムの生産性が極端に低下する場合がある。また、フィルムの結晶性が高くなりやすく、非晶部の面配向が低下し、室温での耐電圧性が低下する場合がある。95%未満であると、耐熱性や特に高温での信頼性が低下する場合がある。

[0022] また、本発明のフィルムは幅手方向の140℃での熱収縮応力値が0~1 N/mm²である。さらに0.1 N/mm²以上が好ましい。また0.6 N/mm²以下が好ましい。幅手方向の140℃での熱収縮応力が0 N/mm²未満であると、実際には収縮せず、フィルムが熱膨張することとなり、コンデンサ製作時のエージング処理時に端面がカールし、電気特性が低下する場合がある。また、1 N/mm²を超えると、コンデンサ製作時のエージング温度により端面がカールし電気特性が低下したり、コンデンサ形状が変形したりする不具合が生じる場合がある。

[0023] ここで、本発明の技術的背景について説明する。ポリプロピレンフィルムの耐熱性、寸法安定性、信頼性、コンデンサ加工性を良好とするには、ポリプロピレンフィルムの熱収縮挙動を制御することが重要である。また、コンデンサの加工性を良好とするには、フィルム表面を適度に粗面化し、フィルム層間間隙の均一性、フィルム同士あるいは搬送ロールとのすべり易さを適正化することが重要である。素子とした場合、フィルム同士の局所的層間密着の低減や残留ストレスを低減することも求められる。

[0024] このため、本発明においては、まず従来の熱収縮率では表現できない高温時の熱収縮応力値を制御因子として採用している。すなわち、140℃での幅手方向の熱収縮応力値を制御対象として捉えることにより、好適な素子の出来映え、高温処理による形状維持および高温での耐電圧、信頼性、寸法安定性を得ることが可能となったものである。

[0025] また、本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、長手方向の140℃での熱収縮応力値が0.5 N/mm²以上、さらに0.9 N/mm²以上であることが好ましい。また、この値は2 N/mm²以下、さらに1.6 N/mm²

2 以下であることが好ましい。 140°C の長手方向の熱収縮応力値が上記の範囲にあれば、コンデンサ形成時の長手方向巻き締まりにより、フィルム層間隙の均一性が高まりコンデンサ寿命、信頼性が改善され電気特性に優れたコンデンサ用に好適なフィルムを得ることができる。

[0026] また、 140°C での長手方向の熱収縮応力値と幅手方向の熱収縮応力値の和は、 0.5 N/mm^2 以上、さらに 1.0 N/mm^2 以上が好ましい。また、この応力値の和は 2.5 N/mm^2 以下、さらに 2.2 N/mm^2 以下が好ましい。この熱収縮応力値の和が上記の範囲にあると、コンデンサ形成時にフィルム層間の間隔の均一性が高まり、端部のカールが抑制され、コンデンサ寿命、信頼性が改善される。また端部メタリコンとの接触性が良好となり電気特性に優れたコンデンサを得ることができる。

[0027] 本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、 140°C 15 分処理後の熱収縮率が、長手方向において 4% 以上、さらに 4.5% 以上が好ましい。またこの熱収縮率は 7% 以下、さらに 6% 以下が好ましい。幅手方向においての 140°C 15 分処理後の熱収縮率は $0\sim 2\%$ さらに 1.5% 未満が好ましい。 140°C 15 分処理後の熱収縮率が、長手方向および幅手方向それぞれにおいて上記範囲であると、特にフィルムへ蒸着加工するとき時の冷却用キャンロールとの密着性が良好となり、安定して加工でき、得られた蒸着品も品位がよいものとなる。

[0028] また、長手方向と幅手方向の 120°C 15 分処理後の熱収縮率の総和が、 2.5% 以下、さらに 2.2% 以下が好ましい。長手方向と幅手方向の 120°C 15 分処理後の熱収縮率の総和が上記範囲であると、特に積層用コンデンサ形成時に、フィルム層間隙の均一性や寸法安定性が高まり、コンデンサ寿命が改善され、またフィルムと端部メタリコンとの接触性が良好となり、電気特性に優れたフィルムを得ることができる。

[0029] コンデンサへの加工性を良好とするために、本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、フィルム表面が適度に粗面化されていることが好ましい。適度な粗面がフィルム層間隙の均一性を保ち、またフィルム同士あるいは

搬送ロールとのすべり易さを適正化するからである。そのため、中心線平均粗さ（S R a）が10 nm～40 nmであることが好ましい。中心線平均粗さ（S R a）が大きすぎると、フィルムを積層した場合に層間に空気が入り易くコンデンサ素子の劣化につながることもある。またフィルムに金属層を形成したとき金属層に穴アキ等が発生し、高温時の絶縁破壊電圧の低下、コンデンサ寿命の低下、さらに信頼性が低下することがある。さらに電圧印加時に電荷が集中し、絶縁欠陥の原因となり易い。逆にS R aが小さすぎるとフィルムの滑りが極端に低下し、ハンドリング性に劣ったり、シワが発生しやすくなる。シワによりコンデンサとして連続使用していると容量変化が大きくなることもある。フィルムの両面の中心線平均表面粗さ（S R a）は、上記範囲が好ましいが、15 nm以上、さらに20 nm以上が好ましい。またこの値は、35 nm以下、さらに30 nm以下が好ましい。これによりコンデンサ素子工程における巻き取り性、コンデンサとした際の容量変化がより改善され、加工性、コンデンサ特性に優れたフィルムを得ることが可能となる。

[0030] 上記のように、熱収縮応力値について規定した本発明のフィルムは、高温での熱寸法安定性に優れ、しかも長手方向、幅手方向の熱収縮応力値、熱収縮率のバランスが制御された特徴的な熱収挙動を有するものである。また、このような適度な粗面を有する二軸配向ポリプロピレンフィルムから得られるコンデンサは、フィルム層間に適度のクリアランスを保持しているので、絶縁破壊を起こしても、セルフヒーリングを起こし、ショートで破壊することがない。その結果、コンデンサ寿命を維持でき、保安性が安定的に発揮できる。

[0031] なお、上記のS R aの値は、J I S B-0601（1982）に基づき測定されるものである。例えば、株式会社小坂研究所製「非接触三次元微細形状測定器（E T-30HK）」及び「三次元粗さ分析装置（M O D E L S P A-11）」を用いて測定することができる。測定条件等の詳細は後述する。

[0032] 本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムを構成するポリプロピレン樹脂は、分岐鎖状ポリプロピレン（H）を0.05～10質量%含有することが好ましい。さらに、本発明のフィルムを構成するポリプロピレン樹脂は、直鎖状ポリプロピレンと前記分岐鎖状ポリプロピレン（H）との混合物であることが好ましい。この場合、分岐鎖状ポリプロピレン（H）は、230℃で測定したときの溶融張力（MS）と溶融流動指数（MFR）が、 $\log(MS) > -0.56 \log(MFR) + 0.74$ なる関係式を満たす分岐鎖状ポリプロピレン（H）であることが特に好ましい。

[0033] ここで、230℃で測定したときの溶融張力とは、JIS-K7210（1999）に示される溶融流動指数（MFR）測定に準じて測定されたものである。具体的には、株式会社東洋精機製作所製メルトテンションテスターを用いて、ポリプロピレンを230℃に加熱し、溶融ポリプロピレンを押出速度15mm/分で吐出してストランドとし、このストランドを6.4m/分の速度で引き取る際の張力を測定し、溶融張力（単位cN）とするものである。また、230℃で測定したときの溶融流動指数（MFR）とは、JIS-K7210（1999）に準じて荷重21.18Nで測定されたもの（単位g/10分）である。

[0034] 上記の分岐鎖状ポリプロピレン（H）としては、上式を満たす限り、特に限定されるものではないが、フィルムの製膜性の観点から上記溶融流動指数（MFR）が1～20g/10分の範囲にあるものが好ましく、1～10g/10分の範囲にあるものがより好ましい。また溶融張力については、1～30cNの範囲にあるものが好ましく、2～20cNの範囲にあるものがより好ましい。溶融張力が小さいと突起の高さまたは密度の均一性に劣り、コンデンサとした場合のフィルム層間間隙の均一性が劣る傾向がある。溶融張力が大きいほど突起の高さおよび密度の均一性が高くなり、緻密な表面形成（単位面積当たりの突起個数が多い、小さい突起個数が増大する）となりやすく、フィルム層間間隙が均一となる。

[0035] 230℃で測定したときの溶融張力（MS）と溶融流動指数（MFR）が

、 $\log (MS) > -0.56 \log (MFR) + 0.74$ なる関係式を満たす分岐鎖状ポリプロピレン(H)を得るには、分岐構造を持つオリゴマーまたはポリマーと直鎖状ポリプロピレンとを混合する方法があげられる。混合はペレット同士を混合してもいいし、ペレットを混合し溶融混練してもいい。またポリプロピレン分子中に長鎖分岐構造を導入する方法も使用できる。

[0036] 一般にポリエチレン等の異種ポリマーを配合したシートを配向する方法によっても独立した粒状突起を形成できる。また、溶融張力(MS)と溶融流動指数(MFR)とが、 230°C で $\log (MS) > -0.56 \log (MFR) + 0.74$ となる関係式を満たす分岐鎖状ポリプロピレン(H)を含有する二軸配向ポリプロピレンフィルムは、ポリエチレン等の異種ポリマーを配合して得られる二軸配向ポリプロピレンフィルムの表面よりも、さらに微細で、粗大突起が少なく、かつ突起のそろった均一性に優れた表面を有する。

[0037] 分岐鎖状ポリプロピレン(H)をポリプロピレン樹脂中0.05~10質量%含有することで、溶融押出した樹脂シートの冷却工程で生成する球晶サイズを容易に小さく制御でき、延伸工程で生成する絶縁欠陥の生成を小さく抑え、耐電圧性に優れたポリプロピレンフィルムを得ることができる。

[0038] 更に、分岐鎖状ポリプロピレン(H)は、 α 晶核剤的な作用を有している。ただし一定範囲の添加量であれば結晶変態による粗面形成も可能となる。そして、一定範囲の添加により、前記の球晶サイズを小さくする効果と相まって、後述するクレータのサイズを小さく、緻密に形成することができ、突起の密度の均一性に優れ、かつ粗大突起の少ない優れた表面粗さを有する二軸配向ポリプロピレンフィルムを得ることができる。更に、分岐鎖状ポリプロピレン(H)をポリプロピレン樹脂中0.5~8質量%含有することが好ましく、特に好ましくは1~5質量%含有することで、さらに巻き取り性、耐電圧性が改善され素子加工性、コンデンサ特性に優れたフィルムが得られる。かかる含有量とすることで、フィルムを構成するポリプロピレン樹脂に

は 2 n d - R u n で測定する際に観測される融解ピークが少なくとも 2 つ現れる。すなわち、第一の融解ピーク（温度 160～172℃）に加えて、シヨルダーピーク（148～157℃）を有することとなる。また、かかる含有量とすることにより、突起の均一性に優れ適度に粗面化した表面形状となり、広範囲の雰囲気温度条件下でも優れた加工性を発揮する二軸配向ポリプロピレンフィルムを製造することができる。

[0039] なお、分岐鎖状ポリプロピレン（H）は、炭素原子 10,000 個中に対し 1～5 個の内部 3 置換オレフィン構造を有するものであることが好ましい。この内部 3 置換オレフィンの存在は¹H-NMR スペクトルで 5.0～5.2 ppm の領域のシグナルと、0.5～2.0 ppm のシグナルとの積分比から確認することができる。分岐鎖状ポリプロピレン（H）としては、具体的に Basell 社製 “P r o f a x P F - 8 1 4”、Borealis 社製 “D a p l o y H M S - P P”（WB130HMS、WB135HMS 等）が例示されるが、この中でも電子線架橋法により得られる樹脂が該樹脂中のゲル成分が少ないために好ましく用いられる。こうした分岐鎖状ポリプロピレン（H）をポリプロピレン（PP）に添加した際の特徴は、PP の溶融結晶化温度が通常 110℃付近にあるのに対して、115～130℃の範囲に上昇することである。これにより、結晶性が高まるため高温下でのフィルムの寸法安定性が高まることになる。

[0040] また、フィルム表面に突起を形成する方法として、結晶変態を利用する手法が好適である。この手法は、ポリプロピレンに相溶しない樹脂、無機粒子、有機粒子等の粒子を添加する方法に比べて好ましく使用される。なぜなら電気特性を低下させる物質が少なくなり、絶縁破壊電圧等の電気特性を悪化する可能性が低いためである。以下、結晶変態により得られる表面形態について説明する。

[0041] 結晶変態による面形成法とは文献（M.Fujiyama et.al., Journal of Applied Polymer Science 36, P.985-1048(1988)等に記載のポリプロピレンが有する 2 つの結晶系を利用して表面形成を行うものであり、 α 晶（単斜晶系、

結晶密度 0.936 g/cm^3) 系の球晶と β 晶 (六方晶系、結晶密度 0.922 g/cm^3) 系の球晶を未延伸シートに生成させておき、延伸工程で、熱的に不安定な β 晶を α 晶に結晶変態させることで、フィルム表面に凹凸を形成するものである。本手法により得られる表面凹凸のそれぞれは球晶の変形に起因するものであることから、凸部が円形や楕円形の形状になって、並んで観察される。更に、本技術によれば、二軸配向フィルムにおいて、 β 晶系球晶が存在しないところでは凹凸が形成されず比較的平坦になる傾向がある。二軸延伸する際の縦横の延伸倍率比に対応し、円形状突起 (クレータ) はその縦横比が変化する。延伸倍率の縦横比が 1、すなわち等方的な延伸ではほぼ円状となり、縦横比が大きくなるにしたがい、突起は扁平化する。通常、逐次 2 軸延伸法で得られる形状はフィルムの横方向 (フィルムロールの幅方向) に長軸を有する。また、球晶のでき方によっては、形状の異なるクレータが複数重畳した形状を示すこともあり、また環状に閉じられて円形とならず、弓状ないしは半円形状の形状を呈することもある。

[0042] 突起を生成せしめる手法の一つとして、核剤効果を有する原料を添加して核形成能力を高めることが挙げられる。その結果、核の個数が増え、その結果小さな微細突起が多数生じ、その結果比較的平坦な箇所が少なく、かつ均一に突起が形成された表面が得られる。核剤効果がある原料としては、上述した分岐鎖状ポリプロピレン (H) が例示される。この分岐鎖状ポリプロピレン (H) の添加量と製膜条件を制御することにより、上記の突起の形状をコントロールすることができるため、結果として、適度に粗面化した表面を生成せしめることができる。

[0043] また、本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、前記したとおり、高温下での寸法安定性が高いことにより、コンデンサとしての形状維持が安定する。つまり、フィルムが高温下にさらされても、フィルムの寸法変化が少ないため、コンデンサ作製時の端面カール、シワ、応力歪みが低減し、電気特性が低下することなく耐電圧性が良好となる。従来のポリプロピレンを使用した場合、コンデンサの雰囲気温度が $120 \sim 140^\circ\text{C}$ の高温になると、

通常コンデンサの膨張、端面カール、またはフィルム層間間隙の不安定化が生じる場合がある。その結果、コンデンサの電気特性が低下し、特に絶縁性を回復しにくくなる場合がある。

[0044] なお、本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムにおいて、片面が金属蒸着を施すためにコロナ放電処理されていることが好ましく、他の面はコロナ放電処理が施されていないことが好ましい。

[0045] 次に、本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムに用いることができる直鎖状ポリプロピレンについて説明する。直鎖状ポリプロピレンは、通常、コンデンサ用に使用されるものであるが、好ましくは冷キシレン可溶部（以下CXS）が7質量%以下であることが好ましい。CXSの量が多すぎると製膜安定性に劣る場合があり、また二軸延伸したフィルムを製造する際にフィルム中にボイドを形成する場合があり、その結果、寸法安定性および耐絶縁破壊特性の低下が大きくなる場合がある。

[0046] ここで冷キシレン可溶部（CXS）とはポリプロピレンをキシレンで完全溶解せしめた後、20℃で析出させたときに、キシレン中に溶解しているポリプロピレン成分のことをいい、立体規則性が低い、分子量が低い等の理由で結晶化しにくい成分に該当していると考えられる。このような成分が多く樹脂中に含まれているとフィルムの熱寸法安定性が劣る場合があり、また高温での絶縁破壊電圧が低下するという問題を生じることがある。従って、CXSは7質量%以下であることが好ましいが、更に好ましくは5質量%以下であり、特に好ましくは4質量%以下である。このような低いCXSを有する直鎖状ポリプロピレンとするには、重合時に樹脂を得る際の触媒活性を高める方法、得られた樹脂を溶媒あるいはプロピレンモノマー自身で洗浄する方法等の方法が使用できる。

[0047] 直鎖状ポリプロピレンのメソペンタッド分率は、高温時の熱収縮特性の観点から95%以上であることが好ましく、更に好ましくは95.5%以上である。メソペンタッド分率ポリプロピレンの立体規則性を示す指標である。この値は、核磁気共鳴法（NMR法）で測定できる。この値が高いものほど

結晶化度が高く、融点が高くなり、特に高温での寸法安定性、絶縁破壊電圧の観点から好ましい。しかし、メソペンタッド分率が大きすぎると、高温での寸法安定性に関しては有利に働くが、配向性が極端に低下し、延伸性が悪くなることで製膜が難しくなる傾向がある。また室温での耐電圧性が低下する傾向がある。高温での寸法安定性と室温での耐電圧性との両立を図るため、メソペンタッド分率が95%以上98%未満であることが最適である。

[0048] このような立体規則性の高い樹脂を得るには、ポリプロピレンの樹脂パウダーをn-ヘプタン等の脂肪族炭化水素で洗浄する方法や、触媒または助触媒の選定を適宜行って重合する方法が好ましく採用される。

[0049] かかる直鎖状ポリプロピレンとしては、より好ましくは溶融流動指数（MFR）が1～10g/10分（230℃、21.18N荷重）、特に好ましくは2～5g/10分（230℃、21.18N荷重）の範囲のものが、製膜性の点から好ましい。溶融流動指数（MFR）を上記の値とするためには、平均分子量や分子量分布を制御する方法などが採用される。

[0050] かかる直鎖状ポリプロピレンとしては、主としてプロピレンの単独重合体からなるが、本発明の目的を損なわない範囲で、他の不飽和炭化水素による共重合成分を含有してもよい。このような単量体成分としては、例えばエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、5-エチルヘキセン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、ビニルシクロヘキセン、スチレン、アリルベンゼン、シクロペンテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネンなどが挙げられる。共重合量またはブレンド量は、耐絶縁破壊特性、寸法安定性の点から、共重合量では1mol%未満とし、ブレンド量では30質量%未満とするのが好ましい。

[0051] また、本発明の目的を損なわない範囲で、本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムには、種々の添加剤、例えば結晶核剤、酸化防止剤、熱安定剤、すべり剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、充填剤、粘度調整剤、着色防止剤などを含有せしめることもできる。これらの添加剤はポリプロピレンの

ペレットの中に含有させておくことができる。

[0052] これらの中で、酸化防止剤の種類および添加量の選定は長期耐熱性の観点から行うことが好ましい。たとえば、かかる酸化防止剤としては立体障害性を有するフェノール系のもので、そのうち少なくとも1種は分子量500以上の高分子量型のものが好ましい。その具体例としては種々のものが挙げられるが、たとえば2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (BHT: 分子量220.4) とともに1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン (たとえばBASF社製 “Irganox” (登録商標) 以下同じ) 1330: 分子量775.2) またはテトラキス [メチレン-3 (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン (例えばBASF社製 “Irganox” (登録商標) 1010: 分子量1177.7) を併用することが好ましい。これら酸化防止剤の総含有量はポリプロピレン全量に対して0.03~1.0質量%の範囲が好ましい。酸化防止剤が少なすぎると長期耐熱性に劣る場合がある。酸化防止剤が多すぎるとこれら酸化防止剤のブリードアウトによる高温下でのブロッキングにより、コンデンサ素子に悪影響を及ぼす場合がある。より好ましい含有量は0.1~0.9質量%であり、特に好ましくは0.2~0.8質量%である。

[0053] 本発明の二軸配向フィルムにおいては、結晶核剤を含有できる。既述のとおり、分岐鎖状ポリプロピレン (H) は既にそれ自身で α 晶または β 晶の結晶核剤効果を有するものである。他には、別種の α 晶核剤 (ジベンジリデンソルビトール類、安息香酸ナトリウム等)、 β 晶核剤 (1, 2-ヒドロキシステアリン酸カリウム、安息香酸マグネシウム、N, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキサミド等のアミド系化合物、キナナクリドン系化合物等) 等が例示される。ただし、これらの結晶核剤を添加することにより、結晶性やそれに伴う熱特性、寸法安定性、表面粗さが得難くなる場合があり、高温での体積固有抵抗の低下等、電気特性にも悪影響を与える可能性がある。そこで含有量としては、0.1質量%未満とするのが好まし

い。もちろん本発明の目的が達成されるのであれば、結晶核材は含有されていなくてもいい。

[0054] また、本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムの表面の光沢度は120～145%の範囲であることが好ましく、より好ましくは125～140%であり、更に好ましくは130～135%である。光沢度が低いということはフィルム表面での光散乱が大きいことを意味する。このことは、フィルム表面の凹凸が緻密になっていることを意味する。ただし、光沢度が低すぎる場合は、突起高さまたは突起個数が非常に大きいことを意味しており、その結果フィルム層間の滑り性が高まり、またコンデンサとして高温での寸法安定性が低下しやすくなる。一方、光沢が高すぎる場合は、突起高さまたは突起個数が非常に小さいことを意味しており、フィルム層間が非常に滑りやすく、扁平状のコンデンサ素子に成形することが難しくなる。また捲回コンデンサの場合、十分なフィルム層間のクリアランスを維持できずに保安性が極端に悪化する等の問題が生じる場合がある。上記の範囲で、高温での耐電圧性と保安性の両立が可能となる、

また、本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムの灰分は、50ppm以下（質量基準、以下同じ）であることが好ましく、より好ましくは30ppm以下であり、特に好ましくは20ppm以下である。かかる灰分が多すぎると、該フィルムの耐絶縁破壊特性が低下し、コンデンサとした場合に絶縁破壊強度が低下する場合がある。灰分をこの範囲とするためには、重合触媒残渣の少ない原料を用いることが重要である。その他に製膜時の押出系からの汚染も極力低減するように図るべきである。たとえばブリード時間を1時間以上かけ、実際に製膜を開始する前にポリマーで経路を十分洗浄する方法を採用できる。

[0055] 本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムを使用できるコンデンサのタイプは限定されない。具体的には電極構成の観点では箔巻きコンデンサ、金属蒸着膜コンデンサのいずれであってもよいし、絶縁油を含浸させた油浸タイプのコンデンサや、絶縁油を全く使用しない乾式コンデンサにも好ましく用

いられる。また、形状の観点では、捲回式であっても積層式であっても構わない。中でも、本発明のフィルムの特性から特に金属蒸着膜コンデンサとして好ましく使用される。

[0056] なお、ポリプロピレンフィルムは通常、表面濡れ張力が低く、金属蒸着を安定的に施すことが困難であるために、金属の付着力を高める目的で、事前にフィルムに対して表面処理を行うことが好ましい。表面処理としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、グロー処理、火炎処理が例示される。通常ポリプロピレンフィルムの表面濡れ張力は 30 mN/m 程度であるが、これらの表面処理によって、濡れ張力を $37\sim 50\text{ mN/m}$ 、好ましくは $39\sim 48\text{ mN/m}$ 程度とすることが好ましい。この表面濡れ張力の範囲であると、金属膜との接着性に優れ、保安性も良好となる。

[0057] 本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、上述した特性を与えうる原料を用い、溶融押出しし、シート化し、二軸延伸することによって得られる。二軸延伸の方法としては、インフレーション同時二軸延伸法、テンター同時二軸延伸法、テンター逐次二軸延伸法のいずれによっても得られるが、その中でも、延伸工程の安定性、得られるフィルムの厚みの均一性、フィルムの表面形状を制御する点においてテンター逐次二軸延伸法を採用することが好ましい。

[0058] 次に本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムの製造方法を以下に説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。

[0059] まず、ポリプロピレン樹脂を準備する。直鎖状ポリプロピレンと高溶融張力ポリプロピレン（分岐鎖状ポリプロピレン（H））との混合物が好ましい、ポリプロピレン樹脂を溶融押出しし、濾過フィルターを通した後、 $230\sim 260^{\circ}\text{C}$ の温度でスリット状口金から押出し、冷却ドラム上で固化させ未延伸シートを得る。ここで、本発明のフィルムを得るため、 β 晶を適正に生成せしめる目的で、冷却ドラムの温度制御を適切に行うことが好ましい。ここで、 β 晶を効率的に生成せしめるためには、 β 晶の生成効率が最大となる温度に樹脂を所定時間維持することが好ましく、この温度は通常は $115\sim$

135℃である。また保持時間としては1秒以上保持することが好ましい。これらの条件を実現するためには樹脂温度や押出量、引き取り速度等に応じて適宜プロセスを決定することができる。生産性の観点から、冷却ドラムの径が保持時間に大きく影響するために、該ドラムの直径は少なくとも1m以上であることが好ましい。更に、冷却ドラム温度としては、70℃以上、さらに80℃以上、さらに85℃以上であることが好ましい。またこの温度が、120℃以下、さらに110℃以下、さらに100℃以下である。キャストドラム温度が高すぎるとフィルムの結晶化が進行しすぎ、後の工程での延伸が困難になる場合があり、またフィルム内にボイドができ耐絶縁破壊特性が低下する場合がある。口金から押出された未延伸シートのキャストドラムへの密着方法としては静電印加法、水の表面張力を利用した密着方法、エアーナイフ法、プレスロール法、水中キャスト法などのうちいずれの手法を用いてもよい。なかでも平面性が良好でかつ表裏の熱収縮特性や表面粗さの制御が可能なエアーナイフ法が好ましい。

[0060] エアーナイフのエアー温度は、35℃以上、さらに40℃以上、さらに45℃以上が好ましい。またこの温度は120℃以下、さらに110℃以下、さらに100℃以下が好ましいである。エアーナイフのエアー温度が高すぎるとフィルムの結晶化が進行しすぎ、後の工程での延伸が困難になる場合があり、フィルム内にボイドができ、耐絶縁破壊特性が低下する場合がある。また、エアーナイフのエアー温度が低すぎると、結晶生成が不十分となり、目的とする熱収縮応力や表面の粗化度を得ることが困難となる場合がある。

[0061] また、エアーナイフの吹き出しエアー速度は、130～150m/sが好ましく幅方向均一性を向上させるために2重管構造となっていることが好ましい。エアー速度が、小さすぎる場合は十分なキャストドラムとの密着性が付与できず製膜性が低下し、大きすぎる場合には、均一なキャストドラムへの密着ができず製膜性、品質ムラ、厚みムラ等の弊害が生じやすい。また、フィルムの振動を生じさせないために製膜下流側にエアーが流れるようにエアーナイフの位置を調整することが好ましい。

[0062] 次に、この未延伸シートを二軸延伸し、二軸配向せしめる。まず未延伸フィルムを120～150℃に保たれたロールに通して予熱し、引き続き該シートを130℃～150℃の温度に保ち、この場合、長手方向の延伸倍率として4～7倍延伸した後、室温まで冷却する。延伸方法や延伸倍率は、とくに限定されず用いるポリマー特性により適宜選択される。その後、引き続き該延伸フィルムをテンターに導いて、140～165℃の温度で幅方向に7～15倍に延伸し、次いで幅方向に20～30%の弛緩を与えつつ、140～165℃の温度で熱固定した後に、100～150℃で冷却する。特に好ましくは、22～28%の弛緩率であり、更に好ましくは、22～25%の弛緩率である。

[0063] 目的の熱収縮応力を得るためには、幅方向に20%以上の弛緩を与えるのが好ましい。この弛緩率を達成するためには、弛緩する工程を複数段設け、段階的に弛緩率を大きく変化させていくことが望ましい。（複数段設けられた弛緩する工程それぞれを、以下「弛緩する工程(II)」という。）さらに、弛緩する工程(II)のうち最初の段階が最も高い弛緩率であることが好ましい。また、弛緩する工程(II)は3段以上であることが好ましい。

[0064] 弛緩する工程(II)は熱固定室で行われるが、全体の弛緩率(以下「トータル弛緩率」という。)は、最初の熱固定室の入口幅(A)と最後の熱固定室の出口幅(B)を用いて、下記とおり定義する。

[0065] $\text{トータル弛緩率}(\%) = \frac{\text{最後の熱固定室出口幅}(B)}{\text{最初の熱固定室入口幅}(A)} \times 100$

トータル弛緩率を20%としようとする場合、下記のような弛緩率をとることができる。各段の弛緩率の和がトータル弛緩率より大きいことはよくあることである。

[0066] 1室目 第1段階弛緩率10.0%

2室目 第2段階弛緩率8.0%

3室目 第3段階弛緩率3.4%。

[0067] また、テンター延伸時でも温度と倍率を傾斜することで目的とする熱収縮

力値を安定して得ることができる。また、冷却するゾーンにおいても弛緩を行うことで、更に熱収縮力値を制御することが可能となる。

[0068] フィルムをテンター内で弛緩し、テンターからフィルムが出た後、フィルムを巻取るまでに室温で3秒以上急冷することでフィルムの寸法安定性が更に向上する。特に好ましくは5秒以上である。室温での急冷時間が3秒より短いとフィルムの寸法が固定される前に巻き取られるため、フィルムを巻き出した後に、フィルムの寸法が変化し、目的の熱収縮応力値を得にくい。フィルムを室温で急冷する方法として、送風したり、フィルムの搬送ロールの温度を室温に制御したりすることが好ましい。

[0069] フィルムを巻取る前に蒸着を施す面に蒸着金属の接着性を良くするために、空气中、窒素中、炭酸ガス中あるいはこれらの混合気体中でコロナ放電処理を行いフィルム表面の濡れ張力を制御することが好ましい。

[0070] 本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムの表面に金属膜を設けて金属化フィルムとすることができる。その方法は特に限定されないが、たとえば、ポリプロピレンフィルムの少なくとも片面に、アルミニウムを蒸着してフィルムコンデンサの内部電極となるアルミニウム蒸着膜等の金属膜を設ける方法が好ましく用いられる。このとき、アルミニウムと同時あるいは逐次に、たとえば、ニッケル、銅、金、銀、クロムおよび亜鉛などの他の金属成分を蒸着することもできる。また、蒸着膜上にオイルなどで保護層を設けることもできる。

[0071] 金属膜の厚さは、フィルムコンデンサの電気特性とセルフヒール性の点から20～100nmの範囲であることが好ましい。また、同様の理由により、金属膜の表面電気抵抗値は1～20Ω/□の範囲であることが好ましい。表面電気抵抗値は、使用する金属種と膜厚で制御可能である。なお、表面電気抵抗値の測定法は後述する。

[0072] 本発明では、必要により、金属膜を形成後、金属化フィルムを特定の温度でエージング処理を行ったり、熱処理を行ったりすることができる。また、絶縁もしくは他の目的で、金属化フィルムの少なくとも片面に、ポリフ

エニレンオキサイドなどのコーティングを施すこともできる。

[0073] このようにして得られた金属化フィルムは、種々の方法で積層もしくは捲き回してフィルムコンデンサを得ることができる。捲回型フィルムコンデンサの好ましい製造方法を例示すると、次のとおりである。

[0074] ポリプロピレンフィルムの片面にアルミニウムを真空蒸着し、金属化ポリプロピレンフィルムを製造する。その際、フィルム長手方向に、ストライプ状のマージン部(非蒸着部)が生じるようにアルミニウムを蒸着する。次に、表面の各蒸着部の中央と各マージン部の中央とに刃を入れてスリットし、幅方向の一端に長手方向に連続したマージン部を有するテープ状の巻取リールを作成する。幅方向の左にマージン部を有する巻取リール、および右にマージン部を有する巻取リールから、2葉の金属化ポリプロピレンフィルムを引き出し、それら重ね合わせて、芯材に捲き付けて捲回し、捲回体を得る。その結果、マージン部が幅方向に左にあり、蒸着金属が右まで存在する金属化ポリプロピレンフィルムと、マージン部が幅方向に右にあり、蒸着金属が左まで存在する金属化ポリプロピレンフィルムとは、交互に積層されることになる。この捲回体から芯材を抜いて捲回体をプレスし、幅方向の両端面にメタリコンを溶射して外部電極とし、メタリコンにリード線を溶接して捲回型フィルムコンデンサを得ることができる。フィルムコンデンサの用途は、鉄道車両用、一般家電用(例えばテレビ、冷蔵庫の用途)、自動車用(ハイブリットカー、電気自動車等含む)および風力発電、太陽光発電用等、多岐に亘っている。本発明のフィルムコンデンサもこれら用途に好適に用いることができる。

実施例

[0075] 以下、実施例を挙げて本発明の効果をさらに説明する。

[0076] なお、本発明における特性値の測定方法および評価方法は次のとおりである。

[0077] (1) 熱収縮率(%)

J I S - C - 2 3 3 0 (2 0 0 1) 7 . 4 . 6 . 2 に準拠し、サンプルフ

フィルムを熱風オーブン中で $120^{\circ}\text{C} \times 15$ 分または $140^{\circ}\text{C} \times 15$ 分で以下の条件で保持した後の寸法変化率を各温度での熱収縮率とした。フィルムの長手方向と幅手方向を測定した。

(a) サンプル：幅 $10\text{ mm} \times$ 長さ 200 mm （長さ方向を測定方向に合わせる）

(b) オープン条件： 120°C または 140°C 、荷重 3 gf

(c) 測定長は処理前長 $L_0 = 100\text{ mm}$ を基準として、処理前後のフィルム長さ L_1 (mm) の精読値を用いて次式で求める。

[0078] 熱収縮率 (%) = $\left((L_0 - L_1) / L_0 \right) \times 100$ 。

[0079] (2) 140°C での熱収縮応力値 (N/mm^2)

熱機械分析 (TMA) (S I I・ナノテクノロジー (株) 社製/型式 TMA/SS6100) を用いて、以下の条件でフィルム長手方向、幅手方向の熱収縮力曲線を測定した。

(a) サンプル：幅 $4\text{ mm} \times$ 長さ 20 mm （長さ方向を測定方向に合わせる）

(b) 温度プログラム： 30°C から加熱レート 10°C/min にて昇温
 $<140^{\circ}\text{C}$ での熱収縮応力値>

得られた熱収縮力曲線から 140°C の熱収縮力を読みとり、次式により算出した。

$$140^{\circ}\text{C} \text{ での熱収縮応力値 } (\text{N/mm}^2) = 140^{\circ}\text{C} \text{ の熱収縮力 } (\text{N}) / \{ 4 (\text{mm}) \times \text{WMV} (\text{mm}) \}$$

ここで、WMVは、JIS-C2330 (2001) 7.4.1.2により求めたフィルムの質量法厚さ (単位：mm) である。測定は3回行い、平均を求めた。

[0080] (3) フィルム厚み (μm)

JIS C2330 (2001) の7.4.1.1に従い、マイクロメータ法厚みを測定した。

[0081] (4) グロス (光沢度)

J I S K 7 1 0 5 (1 9 8 1) に準じ、試料をスガ試験機株式会社製デジタル変角光沢計 U G V - 5 D を用いて入射角 60° 受光角 60° の条件で測定した。試料の 5 点の測定値の平均値を光沢度とした。

[0082] (5) 溶融流動指数 (M F R)

J I S - K 7 2 1 0 (1 9 9 9) に準じて、測定温度 230°C 、荷重 21.18N で測定した。

[0083] (6) 溶融張力 (M S)

J I S - K 7 2 1 0 (1 9 9 9) に示される M F R 測定用の装置を使用して測定した。株式会社東洋精機製作所製メルトテンションテスターを用いて、ポリプロピレンを 230°C に加熱し、溶融ポリプロピレンを押出速度 $15\text{mm}/\text{分}$ で吐出しストランドとし、このストランドを $6.5\text{mm}/\text{分}$ の速度で引き取る際の張力を測定し、溶融張力とした。

[0084] (7) メソペンタッド分率 (m m m m)

試料を溶媒に溶解し、 ^{13}C -NMR を用いて、以下の条件にてメソペンタッド分率 (m m m m) を求めた (参考文献：新版 高分子分析ハンドブック 社団法人日本分析化学会・高分子分析研究懇談会 編 1995 年 P 609~611)。

[0085] A. 測定条件

装置：Bruker社製、D R X - 5 0 0

測定核： ^{13}C 核 (共鳴周波数： 125.8MHz)

測定濃度： $10\text{wt}\%$

溶媒：ベンゼン／重オルトジクロロベンゼン＝質量比 $1:3$ 混合溶液

測定温度： 130°C

スピン回転数： 12Hz

NMR 試料管： 5mm 管

パルス幅： 45° ($4.5\mu\text{s}$)

パルス繰り返し時間： 10秒

データポイント： 64K

換算回数：10,000回

測定モード：complete decoupling

B. 解析条件

LB（ラインブロードニングファクター）を1.0としてフーリエ変換を行い、mmmmピークを21.86 ppmとした。WINFITソフト（Bruker社製）を用いて、ピーク分割を行った。その際に、高磁場側のピーク面積から以下のようにピーク面積分割を行い、更に付属ソフトの自動フィッティングを行い、ピーク面積分割の最適化を行った上で、mmmmとss（mmmのスピニングサイドバンドピーク）のピーク分率の合計をメソペンタッド分率（mmmm）とした。

尚、測定は5回を行い、その平均値をメソペンタッド分率とした。

ピーク

- (a) m r r m
- (b) (c) r r r m（2つのピークとして分割）
- (d) r r r r
- (e) m r m m + r m r r
- (f) m m r r
- (g) m m m r
- (h) s s（mmmのスピニングサイドバンドピーク）
- (i) m m m m
- (j) r m m r。

[0086] (8) 内部3置換オレフィン個数

試料を溶媒に溶解し、 ^1H -NMRを用いて、以下の条件にて内部3置換オレフィンの個数を求める。

[0087] A. 測定条件

装置：日本電子株式会社製ECX400P型核磁気共鳴装置

測定核： ^1H 核（共鳴周波数：500 MHz）

測定濃度：2質量%

溶媒：重オルトジクロロベンゼン

測定温度：120℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：7秒

換算回数：512回

測定モード：non decoupling

B. 解析条件

オルトジクロロベンゼンの化学シフト7.10ppmを基準とし、5.0～5.2ppm領域の内部3置換オレフィンのプロトンに帰属したピークの面積と、0.5～2.0ppmのピークとの比から内部3置換オレフィンのプロトン比を求める。

[0088] (9) 冷キシレン可溶部 (CXS)

ポリプロピレンフィルム試料0.5gを沸騰キシレン100mlに溶解して放冷後、20℃の恒温水槽で1時間かけて再結晶化させた後にろ過し、ろ液に溶解しているポリプロピレン成分を液体クロマトグラフ法にて定量する(X(g))。試料0.5gの精量値(X₀(g))を用いて以下の式で求める。

$$[0089] \quad \text{CXS (質量\%)} = (X / X_0) \times 100 \quad .$$

[0090] (10) 中心線平均粗さ (S_{Ra})

JIS B-0601(1982)により、株式会社小坂研究所製「非接触三次元微細形状測定器 (ET-30HK)」及び「三次元粗さ分析装置 (MODEL SPA-11)」を用いて測定した。測定は長手方向に10回繰り返し、その平均値として中心線平均粗さ (S_{Ra}) を求めた。

[0091] (11) 金属膜の電気抵抗

金属化フィルムを長さ方向に10mm幅方向に全幅(50mm)の長方形にカットして試料とし、4端子法により、幅方向30mm間の金属膜の抵抗を測定し、得られた測定値に測定幅(10mm)を乗じて電極間距離(30mm)を除して、10mm×10mm当たりの電気抵抗値を算出した。(単

位： $\Omega/\square$)

(12) フィルム絶縁破壊電圧 ($V/\mu m$)

JIS C2330 (2001) 7.4.11.2 B法 (平板電極法) に準じて、平均値を求め、測定したサンプルのマイクロメータ法フィルム厚み (μm) (上述) で除し、 $V/\mu m$ で表記した。

[0092] (13) コンデンサ製造の際の素子加工性 (素子巻収率)

後述する各実施例および比較例で得られたポリプロピレンフィルムの片面に、ULVAC製真空蒸着機でアルミニウムを膜抵抗が $8\Omega/\square$ となるようにアルミニウムを真空蒸着した。その際、長手方向に走るマージン部を有するストライプ状に蒸着した (蒸着部の幅 39.0 mm 、マージン部の幅 1.0 mm の繰り返し)。

[0093] 次に各蒸着部の中央と各マージン部の中央に刃を入れてスリットし、左もしくは右に 0.5 mm のマージンを有する全幅 20 mm のテープ状に巻取リールにした。得られたリールの左マージンおよび右マージンのもの各1本ずつを、幅方向に蒸着部分がマージン部より 0.5 mm はみ出すように2枚重ね合わせて巻き回し、静電容量約 $10\mu F$ の丸型素子を得た。素子巻回には株式会社皆藤製作所製 KAW-4NHB を用いた。 140°C で8時間減圧雰囲気中でエージングした後に、素子端面のフィルムの倒れ込みを観察し、倒れ込みが発生したものを不合格とした。そして不合格となったものの数の製造数全体に対する割合を百分率で示し加工性の指標とした (以下この割合を「素子巻収率」と称する)。素子巻収率は高いほど好ましい。 95% 以上を「A」、 95% 未満 80% 以上を「B」、 80% 未満を「C」とした。製造数は、 50 個の素子で評価実施した。

[0094] (14) 高温ライフ評価 (コンデンサ信頼性評価)

後述する各実施例および比較例で得られたフィルムに、ULVAC製真空蒸着機でアルミニウムを膜抵抗が $8\Omega/\square$ で長手方向に垂直な方向にマージン部を設けた所謂T型マージンパターンを有する蒸着パターンを施し、幅 50 mm の蒸着リールを得た。

[0095] 次いで、このリールを用いて株式会社皆藤製作所製素子巻機（KAW-4NH B）にてコンデンサ素子を巻き取り、メタリコンを施した後、減圧下、 140°C で10時間の熱処理を施し、リード線を取り付けてコンデンサ素子を仕上げた。このときのコンデンサ素子の静電容量は $10\mu\text{F}$ であった。

[0096] こうして得られたコンデンサ素子作成直後の静電容量（ C_0 ）を測定し、次いで 125°C のオープン中で $250\text{VDC}/\mu\text{m}$ を印加し、200時間経過後の静電容量（ C_1 ）を測定して、次式で容量変化率（ $\Delta C/C$ ）を求めた。容量変化率は $\pm 5\%$ 以内であることが好ましい。製造数は、10個の素子で評価実施したものであり、平均値で表記した。

[0097] $\Delta C/C (\%) = ((C_1 - C_0) / C_0) \times 100$ 。

[0098] （実施例1）

直鎖状ポリプロピレンとしてメソペンタッド分率が97.9%で、メルトマスフローレイト（MFR）が $2.6\text{g}/10\text{分}$ であるプライムポリマー（株）製ポリプロピレン樹脂100質量部に、Basell社製分岐鎖状ポリプロピレン樹脂（高熔融張力ポリプロピレンProfax PF-814 メソペンタッド分率91.0%）を0.5質量部ブレンドし、温度 250°C の押出機に供給し、樹脂温度 250°C でT型スリットダイよりシート状に熔融押出し、該熔融シートを 90°C に保持された直径1mのキャストリングドラム上で、エアナイフ温度 90°C 、エアー速度 $140\text{m}/\text{s}$ で冷却固化した。 $110\sim 135^{\circ}\text{C}$ の保持時間は放射温度計による測定の結果、2.8秒であった。次いで、該シートを徐々に 140°C に予熱し、引き続き 145°C の温度に保ち周速差を設けたロール間に通し、長手方向に4.8倍に延伸した。その際、延伸部でラジエーションヒーター（出力 3.5kW ）を用い熱量を補い延伸した。引き続き該フィルムをテンターに導き、延伸温度 160°C で幅方向に10倍延伸し、次いで幅方向にトータル23%の弛緩率で3段階に弛緩した。（第1段階は12.0%、第2段階は9.0%、第3段階は3.9%である。）
、熱固定温度 150°C 、冷却温度 140°C で熱処理を行ない、その後室温で5秒間急冷して、フィルム厚みが $3.0\mu\text{m}$ の二軸配向ポリプロピレンフィ

ルムを得た。さらに片側の表面に $25 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ の処理強度で大気中でコロナ放電処理を行った。こうして得られた二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性は表 1、表 2 に示すとおりであった。耐電圧、素子加工性とも優れるものであった。

[0099] (実施例 2)

直鎖状ポリプロピレンのメソペンタッド分率を 95.1% とした以外は実施例 1 と同様に製膜を行い、二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。得られた二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性を表 1、表 2 に示す。

[0100] (実施例 3)

フィルム厚みを $1 \mu\text{m}$ 、テンター延伸温度を 145°C 、熱固定温度を 142°C 、冷却温度を 125°C 以外は実施例 1 と同様に製膜を行い、二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。得られた二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性を表 1、表 2 に示す。

[0101] (実施例 4)

直鎖状ポリプロピレンのメソペンタッド分率を 97.4%、フィルム厚みを $2.5 \mu\text{m}$ 、トータル弛緩率を 25% (第 1 段階 12.5%、第 2 段階 9.0%、第 3 段階 5.8%) とした以外は実施例 1 と同様に製膜を行い、二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。得られた二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性を表 1、表 2 に示す。

[0102] (実施例 5)

直鎖状ポリプロピレンのメソペンタッド分率を 97.4%、フィルム厚みを $2.5 \mu\text{m}$ 、トータル弛緩率を 22% (第 1 段階 11.0%、第 2 段階 8.0%、第 3 段階 4.7%) とした以外は実施例 1 と同様に製膜を行い、二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。得られた二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性を表 1、表 2 に示す。

[0103] (実施例 6)

テンター延伸温度を 165°C 、熱固定温度を 165°C 、冷却温度を 150°C 、トータル弛緩率を 28% (第 1 段階 14.0%、第 2 段階 11.0%、

第3段階5.9%)とした以外は実施例1と同様に製膜を行い、二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。得られた二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性を表1、表2に示す。

[0104] (実施例7)

直鎖状ポリプロピレンのメソペンタッド分率を95.1%、テンターでの延伸温度を140℃、熱固定温度を140℃、冷却温度を100℃、トータル弛緩率を20% (第1段階10.0%、第2段階8.0%、第3段階3.4%)、室温冷却時間を3秒とした以外は実施例1と同様に製膜を行い、二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。得られた二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性を表1、表2に示す。

[0105] (実施例8)

直鎖状ポリプロピレンのメソペンタッド分率を97.4%とした以外は実施例1と同様に製膜を行い、二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。得られた二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性を表1、表2に示す。

[0106] (実施例9)

フィルム厚みを2 μ m、テンターでの延伸温度を140℃、熱固定温度を140℃、冷却温度を100℃、トータル弛緩率を20% (第1段階11.0%、第2段階7.0%、第3段階3.3%)、室温冷却時間を3秒とした以外は実施例1と同様に製膜を行い、二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。得られた二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性を表1、表2に示す。

[0107] (比較例1)

直鎖状ポリプロピレンのメソペンタッド分率を98.5%とした以外は実施例1と同様に製膜を行い、二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。得られた二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性を表1、表2に示す。

[0108] (比較例2)

直鎖状ポリプロピレンのメソペンタッド分率を94.5%とした以外は実施例1と同様に製膜を行い、二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。得られた二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性を表1、表2に示す。

[0109] (比較例 3)

直鎖状ポリプロピレンのメソペンタッド分率を 97.5%、トータル弛緩率を 15% (第 1 段階 8.0%、第 2 段階 5.0%、第 3 段階 2.7%)、室温急冷時間を 2.5 秒以外は実施例 1 と同様に製膜を行い、二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。得られた二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性を表 1、表 2 に示す。

[0110] (比較例 4)

直鎖状ポリプロピレンのメソペンタッド分率を 98.5%、冷却温度を 50℃、弛緩率を 15% (第 1 段階 5.0%、第 2 段階 5.3%、第 3 段階 5.6%) とした以外は実施例 1 と同様に製膜を行い、二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。得られた二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性を表 1、表 2 に示す。

[0111] (比較例 5)

フィルム厚みを 5 μm 、延伸温度を 165℃、熱固定温度を 165℃、弛緩率を 28% (第 1 段階 9.3%、第 2 段階 10.3%、第 3 段階 11.5%) とした以外は実施例 1 と同様に製膜を行い、二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。得られた二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性を表 1、表 2 に示す。

[0112] (比較例 6)

フィルム厚みを 4 μm 以外は実施例 1 と同様に製膜を行い、二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。得られた二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性を表 1、表 2 に示す。

[0113] (比較例 7)

直鎖状ポリプロピレンのメソペンタッド分率を 94.5%、延伸温度を 165℃、熱固定温度を 165℃、弛緩率を 25% (第 1 段階 13.0%、第 2 段階 9.0%、第 3 段階 5.2%) とした以外は実施例 1 と同様に製膜を行い、二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。得られた二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性を表 1、表 2 に示す。

[0114] (比較例 8)

直鎖状ポリプロピレンのメソペンタッド分率を 94.5%、延伸温度を 140℃、熱固定温度を 140℃、冷却温度を 100℃、フィルム厚みを 5 μ m とした以外は実施例 1 と同様に製膜を行い、二軸配向ポリプロピレンフィルムを得た。得られた二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性を表 1、表 2 に示す。

[0115]

[表1]

	モノペンタッド分率(%)	フィルム厚み(μm)	データー温度			トータル弛緩率(%)	室温急冷時間(秒)
			延伸温度($^{\circ}\text{C}$)	熱固定温度($^{\circ}\text{C}$)	冷却温度($^{\circ}\text{C}$)		
実施例1	97.9	3	160	150	140	23	5
実施例2	95.1	3	160	150	140	23	5
実施例3	97.9	1	145	142	125	23	5
実施例4	97.4	2.5	160	150	140	25	5
実施例5	97.4	2.5	160	150	140	22	5
実施例6	97.9	3	165	165	150	28	5
実施例7	95.1	3	140	140	100	20	3
実施例8	97.4	3	160	150	140	23	5
実施例9	97.9	2	140	140	100	20	3
比較例1	98.5	3	160	150	140	23	5
比較例2	94.5	3	160	150	140	23	5
比較例3	97.5	3	160	150	140	15	2.5
比較例4	98.5	3	160	150	50	15	5
比較例5	97.9	5	165	165	140	28	5
比較例6	97.9	4	160	150	140	23	5
比較例7	94.5	3	165	165	140	25	5
比較例8	94.5	5	140	140	100	23	5

[0116]

[表2]

	140℃熱収縮応力 (N/mm ²)		140℃熱収縮率 (%)		120℃熱収縮率総和 (%)	素子巻収率 (端面カール)	容量変化率 (「-」は減少)	フィルム絶縁破壊電圧 (V/μm)
	幅手方向	長手方向	幅手方向	長手方向				
実施例1	0.1	0.9	0.1	5.0	1.9	A	-1%	630
実施例2	0.6	1.6	1.2	6.0	2.1	B	-4%	578
実施例3	0.6	1.4	0.8	5.5	2	A	-3%	605
実施例4	0.1	1.0	0.1	5.2	2	A	-2%	620
実施例5	0.3	1.2	0.5	6	2.2	A	-3%	623
実施例6	0	0.6	0.0	4.0	1	A	-2%	635
実施例7	0.9	1.9	1.4	6.8	2.4	B	-4%	585
実施例8	0.4	1.2	0.8	5.5	2	A	-3%	615
実施例9	1.0	1.9	2.2	6.8	1.8	B	-4%	580
比較例1	-0.1	0.4	-0.1	3.8	1.6	A	-8%	637
比較例2	1.8	2.8	2.8	7.5	2.9	C	-22%	560
比較例3	1.4	2.5	2.3	7.4	2.8	C	-16%	612
比較例4	1.3	2.2	1.9	7	2.6	C	-10%	636
比較例5	1.5	2.3	2.1	7.2	2.8	C	-15%	615
比較例6	0.8	1.6	1.6	6.5	2.3	C	-8%	590
比較例7	0.6	1.6	1.2	6	2.2	A	-18%	565
比較例8	1.1	1.8	1.8	6.5	2.4	C	-20%	560

【表2】

請求の範囲

- [請求項1] ポリプロピレンを含有し、前記ポリプロピレンのメソペンタッド分率が95%以上98%未満であり、マイクロメータ法による厚みが1～3 μm であり、幅手方向の140℃での熱収縮応力値が0～1 N/mm²である二軸配向ポリプロピレンフィルム。
- [請求項2] メソペンタッド分率が95%以上98%未満であるポリプロピレンが直鎖状のポリプロピレンである請求項1記載のポリプロピレンフィルム。
- [請求項3] 長手方向の140℃での熱収縮応力値が0.5～2 N/mm²である、請求項1または2に記載の二軸配向ポリプロピレンフィルム。
- [請求項4] 長手方向と幅手方向の140℃での熱収縮応力値の総和が、0.5～2.5 N/mm²である、請求項1～3いずれかに記載の二軸配向ポリプロピレンフィルム。
- [請求項5] 140℃15分処理後の熱収縮率が、長手方向において4～7%、幅手方向において0～2%である、請求項1～4のいずれかに記載の二軸配向ポリプロピレンフィルム。
- [請求項6] 長手方向と幅手方向の120℃15分処理後のそれぞれの熱収縮率の和が2.5%以下である、請求項1～5のいずれかに記載の二軸配向ポリプロピレンフィルム。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の二軸配向ポリプロピレンフィルムの少なくとも片面に金属膜が設けられてなる金属化フィルム。
- [請求項8] 金属膜の表面電気抵抗値が1～20 $\Omega/\square$ の範囲内にある、請求項7に記載の金属化フィルム。
- [請求項9] 請求項7または請求項8に記載の金属化フィルムを有するフィルムコンデンサ。
- [請求項10] ポリプロピレン樹脂を溶融押出しし、未延伸シートを得る工程
前記未延伸シートを二軸延伸し、フィルムを得る工程、
前記フィルムを20～30%弛緩する工程（I）を有する請求項1～

6 いずれかの二軸配向フィルムの製造方法。

[請求項11] 弛緩する工程（Ⅰ）が複数の弛緩する工程(II)からなり、最初の工程(II)における弛緩率が他の段の弛緩率に比べて高い請求項10記載の二軸配向フィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/18(2006.01)i, B29C55/12(2006.01)i, H01G4/18(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)

C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, B29C55/00-55/30, B29C61/00-61/10, H01G4/18

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2008-127460 A (Toray Industries, Inc.), 05 June 2008 (05.06.2008), claims; paragraphs [0080], [0081] (Family: none)	1-11
A	WO 2009/060944 A1 (Oji Paper Co., Ltd.), 14 May 2009 (14.05.2009), claims; paragraphs [0067], [0068] & JP 4653852 B & DE 112008002985 T & CN 101848961 A & KR 10-2010-0077035 A	1-11
A	JP 2009-88492 A (Toray Industries, Inc.), 23 April 2009 (23.04.2009), claims; paragraph [0035] (Family: none)	1-11

☒ 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
12 June, 2014 (12.06.14)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2014 (01.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057517

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/002123 A1 (Toray Industries, Inc.), 05 January 2012 (05.01.2012), claims; paragraphs [0035], [0053], [0060] & US 2013/0170096 A1 & EP 2590191 A1 & CN 102959656 A	1-11
A	JP 11-273991 A (Toray Industries, Inc.), 08 October 1999 (08.10.1999), claims; paragraphs [0043], [0049] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, B29C55/12(2006.01)i, H01G4/18(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. C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, B29C55/00-55/30, B29C61/00-61/10, H01G4/18

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
A	JP 2008-127460 A（東レ株式会社）2008.06.05, 【特許請求の範囲】、【0080】、【0081】（ファミリーなし）	1-11
A	WO 2009/060944 A1（王子製紙株式会社）2009.05.14, 【特許請求の範囲】、【0067】、【0068】 & JP 4653852 B & DE 112008002985 T & CN 101848961 A & KR 10-2010-0077035 A	1-11
A	JP 2009-88492 A（東レ株式会社）2009.04.23, 【特許請求の範囲】、【0035】（ファミリーなし）	1-11

☒ 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

1 2 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 7 . 2 0 1 4

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）

松岡 美和

4 F

5 2 8 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 0

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
A	WO 2012/002123 A1 (東レ株式会社) 2012. 01. 05, 請求の範囲、 [0035]、[0053]、[0060] & US 2013/0170096 A1 & EP 2590191 A1 & CN 102959656 A	1-11
A	JP 11-273991 A (東レ株式会社) 1999. 10. 08, 【特許請求の範囲】、 【0043】、【0049】 (ファミリーなし)	1-11