

(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
2017年9月21日(21.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/159103 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) B29C 55/12 (2006.01)
H01G 4/18 (2006.01) B32B 27/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/003894
- (22) 国際出願日: 2017年2月3日(03.02.2017)
- (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 2016-053682 2016年3月17日(17.03.2016) 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: 岡田 一馬(OKADA, Kazuma); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 大倉 正寿(OHKURA, Masatoshi); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 今西 康之(IMANISHI, Yasuyuki); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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: BIAXIALLY ORIENTED POLYPROPYLENE FILM, METAL FILM LAMINATED 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、金属膜積層フィルムおよびフィルムコンデンサ

(57) Abstract: Provided is a biaxially oriented polypropylene film which exhibits excellent electrical characteristics at high temperatures when used in capacitors for high voltages, and which has excellent withstand voltage properties at high temperatures and reliability suitable for use in capacitors and the like. A biaxially oriented polypropylene film which has a film volume resistivity of $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ or more at 125°C and a film insulation breakdown voltage of $420 \text{ V}/\mu\text{m}$ or more at 125°C .

(57) 要約: 高電圧用コンデンサ用途において、高温時の電気特性に優れ、かかるコンデンサ用途等に好適な高温時の耐電圧性と信頼性に優れた二軸配向ポリプロピレンフィルムを提供する。 125°C でのフィルム体積抵抗率が $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、 125°C でのフィルム絶縁破壊電圧が $420 \text{ V}/\mu\text{m}$ 以上である二軸配向ポリプロピレンフィルムとする。



WO 2017/159103 A1

明 細 書

発明の名称：

二軸配向ポリプロピレンフィルム、金属膜積層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、包装用や工業用等に好適なポリプロピレンフィルムに関するものであり、さらに詳しくは高電圧用コンデンサ用途において、高温時の電気特性に優れ、かかるコンデンサ用途等に好適な高温時の耐電圧性と信頼性を両立した二軸配向ポリプロピレンフィルムに関する。

背景技術

[0002] 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、特に自動車用途（ハイブリッドカー用途含む）や太陽光発電、風力発電用途の要求を受け、ポリプロピレンフィルムの耐電圧性を向上させ、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] かかるポリプロピレンフィルムは、耐電圧性、生産性、加工性および耐熱性の観点から、フィルムの強度や結晶配向度を高めることが特に重要である。ここで耐熱性という観点では、将来的に、SiCを用いたパワー半導体用途を考えた場合、使用環境の温度が高温になると言われている。コンデンサとしてさらなる耐熱化と耐電圧性の要求から、110℃を超えた高温環境下でのフィルムの耐電圧安定性が求められている。しかしながら、非特許文献

1に記載のように、ポリプロピレンフィルムの使用温度上限は約110℃といわれておりこのような温度環境下において耐電圧を安定維持することは極めて困難であった。

[0006] これまでポリプロピレンフィルムにおいて薄膜でかつ、高温環境下での性能を得るための手法として、例えば、原料およびキャスト時の冷却条件を調整制御することで高温での耐電圧性能を向上させる提案がなされている（例えば、特許文献1）。また、結晶の立体規則性を特定の範囲に制御することで高温での耐電圧性能を向上させる提案がなされている（例えば、特許文献2）。しかしながら、高立体規則性のポリプロピレン樹脂は高温で劣化しやすいことが知られており（例えば、非特許文献2）、ポリプロピレン樹脂の溶融押出時の条件において、特段の配慮が必要となる。特許文献1および2のフィルムは、キャスト時の冷却温度が不十分であること、添加する酸化防止剤量、原料供給ホッパー内の酸素濃度が不適切であるが故に、高温環境でのフィルム体積抵抗率、及び耐電圧性能の向上不足であり、さらにコンデンサとしたときの性能が十分とはいえないものであった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2012-209541号公報

特許文献2：特開平10-53655号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：日経エレクトロニクス2012.9.17.57-62

非特許文献2：マテリアルライフvol.9(1997) No.4 P180-187

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討の結果、本発明に至ったものである。本発明は、高温環境下での電気特性に優れ、かかるコンデンサ用途等に好適な高温時のフィルム体積抵抗値と耐電圧性を両立した二軸配

向ポリプロピレンフィルムに関し、特に高電圧用コンデンサ用途において、高温時の耐電圧性と信頼性を両立できる二軸配向ポリプロピレン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

- [0010] 上記した課題は、 125°C でのフィルム体積抵抗率が $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、 125°C でのフィルム絶縁破壊電圧 B_{125} が $420 \text{ V} / \mu\text{m}$ 以上である二軸配向ポリプロピレンフィルムによって達成可能である。

発明の効果

- [0011] 本発明によれば、高温環境下での耐電圧性と信頼性に優れた二軸配向ポリプロピレンフィルムを提供することができるので、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適用でき、特に高電圧用コンデンサ用途において、高温時の耐電圧性と信頼性を発現できる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]体積抵抗測定回路を示す概略図である。
[図2]実施例1の未延伸シートの広角X線回折プロファイル概略図である。
[図3]比較例2の未延伸シートの広角X線回折プロファイル概略図である。

発明を実施するための形態

- [0013] 本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、 125°C でのフィルム体積抵抗率が $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。好ましくは $2.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、より好ましくは $3.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。上限は特に限定されないが、 $1.0 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。 125°C でのフィルム体積抵抗率が $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ に満たない場合は、コンデンサとした場合に、特に高温環境下において、もれ電流の増大に繋がり、コンデンサの自己発熱に伴う温度上昇による容量低下やショート破壊、耐電圧性の低下などを招き、信頼性が損なわれる場合がある。 125°C でのフィルム体積抵抗率を上記した範囲に制御するには、たとえば、フィルムの原料組

成を後述する範囲とし立体規則性の高いホモポリプロピレン樹脂などを使用すること、原料供給ホッパー内の酸素濃度を極力低下させて、樹脂の酸化劣化を防ぐこと、酸化防止剤の添加量を適正化すること、フィルターによる高精度濾過によりフィルム内の異物を除去すること、また、キャスト条件や縦延伸条件を後述する範囲内とし、未延伸シートのメゾ相形成を高めることが好ましい。

[0014] また、本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、 125°C でのフィルム絶縁破壊電圧 B_{125} が $420\text{ V}/\mu\text{m}$ 以上である。好ましくは $500\text{ V}/\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $550\text{ V}/\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $580\text{ V}/\mu\text{m}$ 以上である。上限は特に限定されないが、 $900\text{ V}/\mu\text{m}$ 程度である。 125°C でのフィルム絶縁破壊電圧が $420\text{ V}/\mu\text{m}$ に満たない場合は、コンデンサとした場合に、ショート破壊を引き起こし、耐電圧性の低下を招き、信頼性が損なわれる場合がある。 125°C でのフィルム絶縁破壊電圧 B_{125} を上記した範囲に制御するには、たとえば、フィルムの原料組成を後述する範囲とし立体規則性の高いホモポリプロピレン樹脂などを使用すること、原料供給ホッパー内の酸素濃度を極力低下し、樹脂の酸化劣化を防ぐこと、酸化防止剤の添加量を適正化すること、フィルム内の異物を除去すること、また、キャスト条件や縦延伸条件を後述する範囲内とし、未延伸シートにメゾ相を形成することにより達成可能である。

[0015] 本発明者らは鋭意検討することにより、二軸配向ポリプロピレンフィルムの高温でのフィルム体積抵抗率およびフィルム絶縁破壊電圧を制御することが、高電圧用コンデンサ用途において、高温時の耐電圧性と信頼性を得る観点において重要であることを見出したものである。

[0016] 本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、 125°C でのフィルム絶縁破壊電圧 B_{125} と 80°C でのフィルム絶縁破壊電圧 B_{80} の比 $(B_{125})/(B_{80})$ の値が 0.70 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.75 以上、さらに好ましくは 0.80 以上である。 $(B_{125})/(B_{80})$ の値は、下限は特に限定されないが、 0.10 程度である。 $(B_{125})/(B_{80})$ の値が

0.70未満である場合は、コンデンサとした場合に、ショート破壊を引き起こし、耐電圧性の低下を招き、信頼性が損なわれる場合がある。 $(B_{125}) / (B_{80})$ の値を上記した範囲に制御するには、80℃以上の高温環境下において、絶縁破壊電圧の低下を極力抑える必要がある。その為には、たとえば、高温でもフィルムの配向が低下しない様に、キャスト条件、縦・横延伸条件、延伸後の熱処理条件を後述する範囲内とし、未延伸シートのメゾ相形成を高めること、高倍率延伸により高配向化すること、適切な温度で熱処理を行い、分子鎖配向の緩和を抑制することにより達成可能である。

[0017] 本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、高温環境下での寸法安定性を有し、コンデンサとした場合に高い信頼性を得る観点から、フィルム幅方向および長手方向の125℃10分加熱処理における熱収縮率の和が5.0%以下である。本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムにおける上記の熱収縮率の和は、より好ましくは4.5%以下、さらに好ましくは4.0%以下である。下限は特に限定されないが、コンデンサ製造工程や使用工程の熱により素子の巻き状態が緩む場合があるので、1%程度である。上記熱収縮率の和が5.0%を超える場合は、コンデンサ製造工程および使用工程の熱によりフィルム自体の収縮が生じ、素子端部メタリコンとの接触不良により耐電圧性が低下したり、素子が巻き締まることで容量低下やショート破壊を引き起こす場合がある。

[0018] ここで本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムにおける「フィルム長手方向」とは、フィルム製造工程における流れ方向に対応する方向（以降、「MD」という場合がある）であり、「フィルム幅方向」とは、前記のフィルム製造工程における流れ方向と直交する方向（以降、「TD」という場合がある）である。熱収縮率を上記した範囲に制御するには、延伸後の熱処理および弛緩処理工程において、まず、幅方向の延伸温度より低温での熱処理をフィルムに施し、次いで、前記処理温度より高温でかつ二軸延伸時の幅方向の延伸温度未満の温度での熱処理をフィルムに適宜施すこと、また、弛緩率を後述する範囲内に制御することにより達成可能である。

[0019] 本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、DSCによる結晶化温度 T_{mc} が 122°C 以下であることが好ましい。 T_{mc} は 120°C 以下がより好ましく、 118°C 以下がさらに好ましく、 116°C 以下が特に好ましい。二軸配向ポリプロピレンフィルムの T_{mc} が 122°C を超える場合、結晶化速度が非常に速く、未延伸シートでのメゾ相形成が阻害される場合があり、その結果、高温環境下でのフィルム体積抵抗、絶縁破壊電圧の低下を招く場合がある。後述するように、高い立体規則性でありながら結晶化温度を低く抑えるため、結晶化を促進する結晶核の形成を抑えることが重要となる。その観点から、結晶核剤や長鎖分岐ポリプロピレンを添加しないこと、押出時の劣化を抑制することが好ましい。

[0020] 本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、フィルム中の灰分が 30 ppm 未満（質量基準、以下同じ）であることが好ましい。より好ましくは 20 ppm 未満であり、さらに好ましくは 15 ppm 未満である。フィルム中の灰分が 30 ppm 以上の場合、フィルムの絶縁破壊電圧の低下し、コンデンサ素子とした場合に絶縁破壊電圧が低下する場合がある。フィルム中の灰分を上記した範囲内に制御するには、触媒残渣の少ない原料を用いることにより達成される。

[0021] 本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、結晶子サイズが $9.0\sim 12.0\text{ nm}$ であることが好ましい。結晶子サイズは、 $9.0\sim 11.0\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $9.0\sim 10.5\text{ nm}$ であることがさらに好ましい。結晶子サイズが 12.0 nm より大きい場合、結晶間の非晶のサイズが大きくなり、非晶部を流れる漏れ電流が増大しやすくなる。その結果、コンデンサとした場合に特に高温環境下において、漏れ電流の増大に繋がり、コンデンサの自己発熱に伴う温度上昇による容量低下やショート破壊、耐電圧性の低下などを招き、信頼性が損なわれる場合がある。上記観点から、結晶子サイズは小さいほど好ましいが、実質 9.0 nm が下限である。結晶子サイズを上記した範囲に制御するには、たとえば、フィルムの原料組成を後述する範囲とし立体規則性の高いホモポリプロピレン樹脂などを使用するこ

と、原料供給ホッパー内の酸素濃度を極力低下させて、樹脂の酸化劣化を防ぐこと、酸化防止剤の添加量を適正化すること、フィルターによる高精度濾過によりフィルム内の異物を除去することが好ましく、キャスト条件や縦延伸条件を後述する範囲内とし、未延伸シートのメゾ相形成を高めたり、延伸倍率を高倍にすることが特に好ましい。

[0022] 本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、フィルムのメソペンタッド分率が0.970以上であることが好ましい。メソペンタッド分率は0.975以上がより好ましく、0.980より大きいことがさらに好ましい。メソペンタッド分率は核磁気共鳴法（NMR法）で測定されるポリプロピレンの結晶相の立体規則性を示す指標であり、該数値が高いものほど結晶化度が高く、融点が高くなり、高温環境におけるフィルム絶縁破壊電圧を向上できるので好ましい。ポリプロピレンフィルムのメソペンタッド分率が0.970未満の場合、ポリプロピレンの規則性が低い為、フィルムの高温環境における強度やフィルム絶縁破壊電圧の低下を招いたり、金属膜を蒸着により形成する工程やコンデンサ素子巻き取り加工での、フィルム搬送中に破膜する場合がある。メソペンタッド分率の上限については特に規定するものではない。このように、高メソペンタッド分率のポリプロピレンフィルムを得る為には、高メソペンタッド分率のポリプロピレン樹脂を含んでなることが好ましい。高メソペンタッド分率のポリプロピレン樹脂を得る為には、いわゆるチーグラ－・ナッタ触媒において、電子供与成分の選定を適宜行う方法等が好ましく採用される。

[0023] 本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、フィルムのメソペンタッド分率が0.970以上であり、結晶子サイズが9.0～12.0nmであることが好ましい。上述したように、メソペンタッド分率は高く、一方結晶子サイズは小さい方が好ましい。しかしながら、高メソペンタッド分率と低結晶子サイズを両立することは以下の理由から従来難しかった。結晶子サイズを小さくする手法の一つとして、延伸倍率を高倍率化することが挙げられるが、メソペンタッド分率の高いフィルムは結晶化度が高く延伸性が低下する

場合があり、高倍率延伸した場合、フィルムの破膜や無理な延伸によるクラックやボイドの発生などが生じる場合があった。そこで、我々は鋭意検討し、未延伸シートのメゾ相形成を高めること、原料供給ホッパー内の酸素濃度を極力低下させて、樹脂の酸化劣化を防ぐこと、酸化防止剤の添加量を適正化すること、フィルターによる高精度濾過によりフィルム内の異物を除去することなどの手法を用いることで、高メソペンタッド分率と低結晶子サイズを両立することに成功した。

[0024] 次に、本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、フィルムの分子量分布 M_w/M_n が2.5以上7.0以下であることが好ましい。より好ましくは4.0以上7.0以下であり、さらに好ましくは4.5以上6.5以下である。 M_w/M_n が2.5未満である場合、製膜安定性に劣る場合がある。また、 M_w/M_n が7.0を超える場合、高分子量成分が結晶化を促進するため、 T_m が上がり、未延伸シートでのメゾ相形成を阻害する場合がある。また、低分子量成分が多いため、フィルム絶縁破壊電圧が低下する場合がある。フィルムの分子量分布 M_w/M_n を上記した範囲に制御するには、分子量分布 M_w/M_n が2.5以上7.0以下であるポリプロピレン樹脂を含んでなることが好ましい。また、原料供給ホッパー内の酸素濃度を極力低下させて、樹脂の酸化劣化を防ぐこと、酸化防止剤の添加量を適正化すること、溶融押出時のポリプロピレン樹脂の劣化を抑制することも好ましい。

[0025] かかるポリプロピレン樹脂としては、より好ましくはメルトフローレート(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。メルトフローレート(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。

[0026] かかるポリプロピレン樹脂としては、主としてプロピレンの単独重合体からなるものが好ましいが、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などを含有してもよいし、プロピレンが単独ではない重合体がブレンドされていてもよい。このような共重合成分やブレンド物を

構成する単量体成分として例えばエチレン、プロピレン（共重合されたブレンド物の場合）、１－ブテン、１－ペンテン、３－メチルペンテンー１、３－メチルブテンー１、１－ヘキセン、４－メチルペンテンー１、５－エチルヘキセンー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－メチルー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、熱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１０質量％未満とするのが好ましい。

[0027] また、かかるポリプロピレンには、本発明の目的を損なわない範囲で種々の添加剤、例えば、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。

[0028] これらの中で、酸化防止剤の種類および添加量の選定は溶融押出時の劣化抑制や長期耐熱性付与の観点から重要である。すなわち、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、分子量５００以上、より好ましくは１，０００以上の高分子量型のものと分子量５００以下の低分子量型のそれぞれ１種類以上を含むことが好ましい。その具体例として、種々のものが挙げられる。例えば、低分子量型としては２，６－ジ－ｔ－ブチルーｐ－クレゾール（ＢＨＴ：分子量２２０．４）が挙げられる。高分子量型としては１，３，５－トリメチルー２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチルー４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン（例えば、ＢＡＳＦ社製Ｉｒｇａｎｏｘ（登録商標）１３３０：分子量７７５．２）またはテトラキス〔メチレンー３（３，５－ジ－ｔ－ブチルー４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（例えばＢＡＳＦ社製Ｉｒｇａｎｏｘ（登録商標）１０１０：分子量１，１７７．７）等の酸化防止剤を併用することが好ましい。

[0029] これら酸化防止剤の二軸配向ポリプロピレンフィルム中の総残存量はポリプロピレン全量に対して０．０３質量％以上０．５０質量％未満が好ましく、０．１０質量％以上０．４０質量％未満がより好ましく、０．１５質量％

以上0.30質量%未満がさらに好ましい。また、BHTなどの低分子量型酸化防止剤の二軸配向ポリプロピレンフィルム中の残存量は0.001質量%以上0.10質量%未満が好ましく、0.001質量%以上0.05質量%未満がより好ましく、0.001質量%以上0.02質量%未満が更に好ましい。フィルム中のBHT等の低分子量型酸化防止剤のフィルム中の残存量が多過ぎると長期耐熱性に劣る場合がある。一方、BHT等の低分子量型酸化防止剤が含まれないと、溶融押出時に劣化しやすくなり、コンデンサ素子とした場合、高温での漏れ電流が大きくなる場合がある。押出前のポリプロピレン樹脂に対し、BHT等の低分子量型酸化防止剤は0.05質量%以上含まれることが好ましく、0.17質量%以上がより好ましく、0.20質量%以上がさらに好ましい。一方、二軸配向ポリプロピレンフィルム中の酸化防止剤の総残存量が0.50質量%以上になると、コンデンサ素子とした場合、高温での漏れ電流が大きくなったり、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。

[0030] また本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、本発明の目的を損なわない範囲で少なくとも片表面にポリプロピレン以外の樹脂または粒子を含んでいてもよい。用いる樹脂はポリプロピレンに非相溶の樹脂であり、ポリプロピレンとポリプロピレンとは非相溶の熱可塑性樹脂とをブレンドした樹脂構成とすることで形成される海島構造を利用して表面凹凸を付与できる。ポリプロピレンとは非相溶の熱可塑性樹脂としては、上述したポリプロピレン以外の樹脂を用いることができるが、ポリプロピレンとは非相溶だが比較的親和性が高く、ドメインサイズを小さくできることから特にポリメチルペンテンが好ましい。

[0031] ポリプロピレンとは非相溶の熱可塑性樹脂の含有量は、非相溶の熱可塑性樹脂を含む層を構成するポリプロピレン樹脂とポリプロピレンとは非相溶の熱可塑性樹脂との全量を100質量部とした場合、0.5質量部以上5.0質量部未満が好ましく、より好ましくは0.8質量部以上4.5質量部以下

、さらに好ましくは1.0質量部以上4.0質量部以下である。ポリプロピレンとは非相溶の熱可塑性樹脂の含有量が5.0質量部以上である場合は、ドメイン界面の影響が大きくなるため、高温環境での耐電圧性を低下させてしまう場合がある。他方、ポリプロピレンとは非相溶の熱可塑性樹脂の含有量が0.5質量部未満である場合は、フィルム表面に凹凸を効率良く形成できない場合があり、コンデンサ素子加工性が得られなくなる場合がある。また、それ以外の樹脂としては、各種ポリオレフィン系樹脂を含むビニルポリマー樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂などが挙げられ、特に、ポリメチルペンテン、シクロオレフィンコポリマー、シクロオレフィンポリマー、シンジオタクチックポリスチレンなどが好ましく例示される。

[0032] また本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、本発明の目的を損なわない範囲で少なくとも片表面に粒子またはポリプロピレン以外の樹脂を含んでいてもよい。用いる粒子としては、無機粒子や有機粒子が挙げられる。無機粒子としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどの金属酸化物や硫酸バリウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、リン酸カルシウム、マイカ、カオリン、クレーなどを挙げることができる。これらの中でも、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどの金属酸化物や炭酸カルシウムが好ましい。有機粒子としては、ポリメトキシシラン系化合物の架橋粒子、ポリスチレン系化合物の架橋粒子、アクリル系化合物の架橋粒子、ポリウレタン系化合物の架橋粒子、ポリエステル系化合物の架橋粒子、フッ素系化合物の架橋粒子、もしくはこれらの混合物を挙げることができる。

[0033] 前記の無機粒子および有機粒子の平均粒径は、0.03～10 μm の範囲であることが好ましい。平均粒径は、より好ましくは0.05～5 μm 、更に好ましくは0.07～1 μm 、最も好ましくは0.09～0.3 μm である。平均粒径が0.03 μm 未満では表面粗さが小さくなり、ハンドリング性の不足やコンデンサ信頼性が低下する場合がある。他方10 μm を超える

とフィルムが破れやすくなったり、薄膜フィルムから脱落し、絶縁欠陥を生じ易くなる。上記粒子の含有量（合計量）としては、粒子を含む層を構成するポリプロピレン樹脂と粒子との量を100質量部としたとき、0.01～1質量部であることが好ましい。含有量が0.01質量部未満では、ハンドリング性の不足やコンデンサ信頼性が低下する場合がある。1質量部を超えるとフィルムが破れやすくなったり、高温でのフィルム体積抵抗率が低下する場合がある。また、薄膜フィルムから脱落し、絶縁欠陥を生じ易くなる。粒子の含有量は、より好ましくは0.02～0.8質量部、さらに好ましくは0.04～0.6質量部である。

[0034] ここで少なくとも片表面に粒子またはポリプロピレンとは非相溶の熱可塑性樹脂を含む構成層を設け、積層フィルムとしてもよい。積層の方法としては、ラミネートによるフィルム同士を貼り合わせる方法、共押出によるフィードブロック方式やマルチマニホールド方式、コーティングによる方法などがあげられるが、生産効率およびコストの観点から熔融共押出による積層方法、コーティングによる積層方法が好ましい。また積層はフィルム厚さ方向に2層以上積層されてなる構成が好ましく、具体的には少なくとも一方の表層をA層とする2層以上の構成であり、たとえばA層／B層の2層構成、A層／B層／A層の3層構成、A層をフィルム両表面の最外層とする4層以上の構成、などである。ここでA層とは、ポリプロピレンとは非相溶の熱可塑性樹脂を含む層や粒子を含む層、もしくはB層よりTmcが高いポリプロピレン樹脂を含む層と定義するものである。

[0035] ここで本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは厚さ方向に2層以上積層した構成である場合に、フィルム全厚みに対するA層の厚みの割合（両表層にA層がある場合はそれら合わせた両表層の厚み割合）は製膜性や表面形状を制御する点から、好ましくは1～60%、より好ましくは5～50%、さらに好ましくは10～40%である。A層の割合が大きすぎると、粒子またはポリプロピレンとは非相溶の熱可塑性樹脂ドメイン界面の影響が大きくなるため、高温環境での耐電圧性を低下させてしまったり、他方、A層の割

合が小さすぎるとフィルム表面に凹凸を効率良く形成できない場合があり、コンデンサ素子加工性が得られなくなる場合がある。特にフィルム全厚みが $3\mu\text{m}$ 以下のフィルムの場合に、上記した積層構成とすることでコンデンサ素子加工性の向上効果を得られやすくなる。

[0036] またA層のフィルム厚みは $1\mu\text{m}$ 未満が好ましく、より好ましくは $0.8\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.6\mu\text{m}$ 以下である。ここで各層を判別するには、例えば、フィルム断面を作成し走査型電子顕微鏡SEMなどを用いた断面観察を行うことで、粒子またはポリプロピレンとは非相溶の熱可塑性樹脂を含有するA層もしくはA層とB層との樹脂界面を判定することでその存在を判別することが可能である。

[0037] 本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、高温特性に優れる為、一般工業用途、包装用途に好適に用いられる。通常 $15\mu\text{m}$ 以下の一般コンデンサ用に有用であるのは勿論だが、特に高温環境下で用いられる自動車用途（ハイブリッドカー用途含む）等に要求される薄膜の耐熱フィルムコンデンサ用に好適である。フィルム厚みが薄くなるほど、キャスト時に効率良く冷却できることから、特にフィルム厚みは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 未満の範囲であることが好ましく、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.8\mu\text{m}$ 以上 $3.5\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.9\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0038] 本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、コンデンサ用誘電体フィルムとして好ましく用いられるものであるが、コンデンサのタイプに限定されるものではない。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、捲巻式であっても積層式であっても構わない。しかしながら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。

[0039] なお、二軸配向ポリプロピレンフィルムは通常、表面エネルギーが低く、

金属蒸着を安定的に施すことが困難であるために、金属付着力を良好とする目的で、蒸着前に表面処理を行うことが好ましい。表面処理とは具体的にコロナ放電処理、プラズマ処理、グロー処理、火炎処理等が例示される。通常二軸配向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37～75 mN/m、好ましくは39～65 mN/m、最も好ましくは41～55 mN/m程度とすることが、金属膜との接着性に優れ、保安性も良好となるので好ましい。

[0040] 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、二軸延伸、熱処理および弛緩処理され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、フィルムの製膜安定性、結晶・非晶構造、表面特性、機械特性および熱寸法安定性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。

[0041] 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の一例を説明する。

[0042] まず、ポリプロピレン樹脂を支持体上に溶融押出してポリプロピレン樹脂シートとし、このポリプロピレン樹脂シートを縦延伸、横延伸の逐次二軸延伸した後に熱処理および弛緩処理を施して二軸配向ポリプロピレンフィルムを製造する。以下、より具体的に説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。

[0043] まず、ポリプロピレン樹脂を単軸押出機から溶融押出し、濾過フィルターを通した後、200～280℃、好ましくは230～280℃の温度でスリット状口金から押し出す。濾過フィルターは異物の除去のため、溶融樹脂に対し、金属繊維焼結タイプ、金属粉末焼結タイプまたは金属金網タイプのフィルターおよびそれらの組み合わせのフィルターなどで濾過することが好ましく、その際には、フィルターの濾過精度が30 μmカット以下、より好ましくは20 μm以下カット、さらに好ましくは15 μmカット以下、特に好

ましくは $10\ \mu\text{m}$ カット以下のフィルターを用いる。積層構成とする場合には、粒子やポリプロピレン樹脂と非相溶の樹脂をポリプロピレン樹脂に予めコンパウンドした原料 A を A 層用の単軸押出機に供給し、ポリプロピレン樹脂原料 B を B 層用の単軸押出機に供給し、 $200\sim 260^\circ\text{C}$ にて溶融共押出によるフィードブロック方式で A 層 / B 層 / A 層の 3 層構成に積層された樹脂をスリット状口金から押し出す。

[0044] ここで、原料供給ホッパー内の酸素濃度は 1 % 以下（体積基準、以下同じ）であることが好ましく、より好ましくは 0.1 % 以下、さらに好ましくは 0.01 % 以下である。酸素濃度が 1 % を超える場合、押出機中でポリプロピレン樹脂が酸化劣化し、発生した異物により、フィルム体積抵抗が低下したり、それが結晶化を促進してメゾ相の形成を阻害する場合がある。

[0045] 次に溶融押出された樹脂は $10\sim 110^\circ\text{C}$ の温度に制御された冷却ドラム上で固化させ未延伸シートを得る。未延伸シートではメゾ相を形成していることがより好ましく、メゾ相分率として 20 % 以上が好ましく、より好ましくは 40 % 以上、さらに好ましくは 60 % 以上、特に好ましくは 80 % 以上、最も好ましくは 90 % 以上である。ここで未延伸シートのメゾ相分率を算出するには、未延伸シートを広角 X 線回折 (WAXD) で測定し、X 線回折プロファイルを用いて算出する。得られた X 線回折プロファイルをピーク分離ソフトウェアで処理してメゾ相と α 晶、非晶のプロファイルとに分離し、メゾ相分率を算出する。 α 晶に由来する回折プロファイルとは、回折角 (2θ) が $10\sim 30$ 度の範囲での広角 X 線回折測定において観測される、 14.1° 付近、 16.9° 付近、 18.6° 付近、 21.6° 付近および 21.9° 付近の 5 つのピークからなるものである。メゾ相に由来する回折プロファイルとは、 15° 付近と 21° 付近の 2 つのピークからなるものである。非晶に由来する回折プロファイルとは、回折角が 16.2° 付近のピークであり、溶融状態のポリプロピレン樹脂を広角 X 線回折で測定することで求められる。

[0046] キャスティング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が、平面性が良好でかつ表面粗さの制御が可能なエアーナイフ法やエアーチャンバー法が好ましい。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やエアーチャンバーの位置を適宜調整することが好ましい。

[0047] 高温時のフィルム体積抵抗率や耐電圧性を高めたり、寸法安定性を高めたりする観点から、キャストイングドラムの温度は、50℃以下が好ましく、40℃以下がより好ましく、30℃以下がさらに好ましく、25℃以下が特に好ましい。キャストイングドラムの温度の下限は特に限定されないが、未延伸シートがキャストイングドラムに密着できる温度範囲であり、通常10℃程度である。キャストイングドラムの温度を上記範囲とすることで未延伸シートのメゾ相形成を高めることができる。

[0048] メゾ相は結晶と非晶の中間相であり、熔融状態から非常に早い冷却速度で固化させた際に特異的に生成する。一般的にポリプロピレンを冷却固化させると、結晶化し、球晶が成長することが知られているが、このように球晶が生じたシートを延伸すると、球晶内部や球晶間の結晶と非晶の間などで延伸応力に差が生じ、局所的な延伸斑が発生し厚み斑や構造斑に繋がると考えられる。一方、メゾ相は球晶形態をとらないため、延伸斑が生じず均一性が高くなるため、コンデンサとしたときの耐電圧性および信頼性が向上すると考えられる。

[0049] 次に、この未延伸フィルムを二軸延伸し、二軸配向せしめる。まず未延伸フィルムを40～133℃、より好ましくは50～125℃、さらに好ましくは60～120℃に保たれたロールに通して予熱し、引き続き該シートを60～140℃、より好ましくは80～130℃、さらに好ましくは90～125℃の温度に保ち長手方向に2～15倍、好ましくは5～12倍、より好ましくは5.5～10倍、さらに好ましくは6～10倍に延伸した後、室温まで冷却する。

[0050] 次に長手方向に一軸延伸せしめたフィルムをテンターに導いてフィルム

の端部をクリップで把持し、140～175℃、好ましくは145～160℃の温度（幅方向の延伸温度）で幅方向に7～15倍、より好ましくは9～12倍、さらに好ましくは10.5～12倍に延伸する。

[0051] 本発明においては、続く熱処理および弛緩処理工程ではクリップで幅方向を緊張把持したまま幅方向に3～20%の弛緩を与えつつ、115℃以上140℃以下の温度（1段目熱処理温度）で熱固定（1段目熱処理）した後に、再度クリップで幅方向を緊張把持したまま前記の熱固定温度（1段目熱処理温度）を超えて、幅方向の延伸温度未満の条件で熱固定を施す（2段目熱処理）ように多段方式の熱処理を行うことが、125℃環境下でのフィルム体積抵抗率とフィルム絶縁破壊電圧、及び熱寸法安定性を向上させる観点から好ましい。

[0052] 弛緩処理においては、熱寸法安定性を高める観点から、弛緩率は7～25%が好ましく、10～20%がより好ましい。25%を超える場合はテンター内部でフィルムが弛みすぎ製品にシワが入り蒸着時にムラを発生させる場合があったり、機械特性の低下が生じたり、他方、弛緩率が7%より小さい場合は十分な熱寸法安定性が得られず、コンデンサとしたときの高温使用環境下で容量低下やショート破壊を引き起こす場合がある。

[0053] 1段目熱処理温度は、延伸時の分子鎖配向を維持でき機械特性を高められる観点から、115℃以上、140℃以下が好ましく、より好ましくは120℃以上、138℃以下、さらに好ましくは125℃以上、135℃以下である。115℃未満の熱処理温度では高温環境下でのコンデンサ特性において容量減少やショート破壊を引き起こす場合がある。他方、140℃を超える場合は延伸により形成した分子鎖配向の緩和が進行するため機械特性の低下が生じる場合がある。

[0054] 2段目熱処理温度を、1段目の熱処理温度を超えて、幅方向の延伸温度未満の温度とすることで、1段目の熱処理で緩和不十分な運動性の高い非晶分子鎖を緩和させることができる。その結果、フィルム体積抵抗率とフィルム絶縁破壊電圧、及び熱寸法安定性を向上できる。この観点から、2段目熱処

理温度は〔（１段目の熱処理温度）＋５℃〕以上、〔（幅方向の延伸温度）－５℃〕以下が好ましく、〔（１段目の熱処理温度）＋８℃〕以上、〔（幅方向の延伸温度）－８℃〕以下がさらに好ましい。

[0055] 多段式の熱処理を経た後はクリップで幅方向を緊張把持したまま８０～１００℃での冷却工程を経てテンターの外側へ導き、フィルム端部のクリップ解放し、ワインダ工程にてフィルムエッジ部をスリットし、フィルム製品ロールを巻取る。ここでフィルムを巻取る前もしくは巻取後の加工工程において、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、プラズマ処理などの表面処理を行うことが好ましく、プラズマ処理がより好ましい。

[0056] なお、本発明のフィルムを得るため、特に重要な製造条件について説明する。まず、キャスト後の未延伸シートの時点でメゾ相を形成することが、高温（１２５℃）でのフィルム体積抵抗率と耐電圧性（フィルム絶縁破壊電圧）の改善を両立する観点で重要である。メゾ相形成には、結晶化を抑制することが特に重要であり、以下の製造条件が好ましい。これらの製造条件を単独で用いても効果が小さく、組み合わせることによって本発明は達成される。

- ・溶融シートのキャストドラム温度が５０℃以下であること。
- ・原料供給ホッパー内の酸素濃度が１％以下であること。
- ・樹脂溶融押出時のフィルター濾過精度が３０μmカット以下であること。
- ・ＤＳＣによるフィルムの T_m が１２２℃以下であること。

[0057] また、高温でのフィルム体積抵抗率と耐電圧性の改善を両立する為には、上記の条件に加え、フィルムを構成してなるポリプロピレンの立体規則性と、フィルム中の酸化防止剤の残存量、灰分量の制御も重要である。従来、フィルム絶縁破壊電圧を高める為に、メソペンタッド分率の高い高立体規則性のポリプロピレン樹脂が使用されてきたが、高立体規則性のポリプロピレン樹脂は高温で劣化しやすいことが知られており（例えば、非特許文献２）、劣化を抑制する目的で多量の酸化防止剤が添加されてきた。しかし、フィル

ム中の酸化防止剤の残存量が多過ぎると、高温コンデンサ中で漏れ電流が増大し、フィルム体積抵抗率が低下する。また、フィルム中の灰分量の制御も絶縁破壊電圧の観点で重要である。そこで、以下の条件の少なくとも一つ以上を満足することがより好ましい。二つ以上を満足することがさらに好ましく、三つ全て満足することが特に好ましい。

・フィルムのメソペンタッド分率が0.96以上であること。

[0058] ・酸化防止剤の二軸配向ポリプロピレンフィルム中の総残存量はポリプロピレン全量に対して0.03質量%以上0.5質量%未満であること。

[0059] ・フィルム中の灰分が30ppm未満であること。

[0060] 続いて、本発明にかかる二軸配向ポリプロピレンフィルムを用いてなる金属膜積層フィルム、およびそれを用いてなるフィルムコンデンサについて説明する。

[0061] 本発明にかかる金属膜積層フィルムは、本発明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膜積層フィルムである。

[0062] 本発明において、上記した二軸配向ポリプロピレンフィルム表面に金属膜を設けて金属膜積層フィルムとする方法は特に限定されないが、例えば、二軸配向ポリプロピレンフィルムの少なくとも片面に、アルミニウムまたは、アルミニウムと亜鉛との合金を蒸着してフィルムコンデンサの内部電極となる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、例えば、ニッケル、銅、金、銀、クロム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。二軸配向ポリプロピレンフィルム表面の粗さが表裏で異なる場合には、粗さが平滑な表面側に金属膜を設けて金属膜積層フィルムとすることが耐電圧性を高める観点から好ましい。

[0063] 本発明では、必要により、金属膜を形成後、金属膜積層フィルムを特定の温度でアニール処理を行ったり、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、金属膜積層フィルムの少なくとも片面に、

ポリフェ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。

[0064] このようにして得られた金属膜積層フィルムは、種々の方法で積層もしくは巻回してフィルムコンデンサを得ることができる。巻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。

[0065] 二軸配向ポリプロピレンフィルムの片面にアルミニウムを減圧状態で蒸着する。その際、フィルム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する。次に、表面の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、表面が一方にマージンを有した、テープ状の巻取リールを作成する。左もしくは右にマージンを有するテープ状の巻取リールを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はみ出すように2枚重ね合わせて巻回し、巻回体を得る。

[0066] 両面に蒸着を行う場合は、一方の面の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、もう一方の面には長手方向のマージン部が裏面側蒸着部の中央に位置するようにストライプ状に蒸着する。次に表裏それぞれのマージン部中央に刃を入れてスリットし、両面ともそれぞれ片側にマージン（例えば表面右側にマージンがあれば裏面には左側にマージン）を有するテープ状の巻取リールを作製する。得られたリールと未蒸着の合わせフィルム各1本ずつを、幅方向に金属化フィルムが合わせフィルムよりはみ出すように2枚重ね合わせて巻回し、巻回体を得る。

[0067] 以上のようにして作成した巻回体から芯材を抜いてプレスし、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巻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、自動車用（ハイブリットカー、電気自動車）、太陽光発電・風力発電用および一般家電用等、多岐に亘っており、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。その他、包装用フィルム、離型用フィルム、工程フィルム、衛生用品、農業用品、建築用品、医療用品など様々な用途でも用いることができる。

[0068] 本発明における特性値の測定方法、並びに効果の評価方法は次のとおりで

ある。

[0069] (1) フィルム厚み

二軸配向ポリプロピレンフィルムの任意の場所の合計10箇所を23℃65%RHの雰囲気下で接触式のアンリツ（株）製電子マイクロメータ（K-312A型）を用いて、その平均値を二軸配向ポリプロピレンフィルムのフィルム厚みとした。

[0070] (2) 125℃でのフィルム体積抵抗率

JIS K-6911（2006）に準じ、図1に示す様に接続し、試料片を125℃雰囲気下で30分保持後、規定電圧で1分間充電してフィルム体積抵抗 R_v [Ω]を測定した。得られたフィルム体積抵抗から式（1）を用いてフィルム体積抵抗率 ρ_v [$\Omega \cdot \text{cm}$]を算出した。ここで、 d は主電極の直径[cm]、 t はフィルム試料厚さ[cm]である。フィルム試料厚さはミットヨ製レーザーホログラフにより被測定試料内任意5ヶ所の厚さを測定し、その相加平均値を試料厚さとした。主電極直径 d 及びフィルム試料厚さ t は室温での測定値を用いて計算した。

・測定装置：ULTRA HIGH RESISTANCE METER R8340A（エーディーシー製）、
TEST FIXTURE TR43C（ADVANTEST製）

・フィルム試料片寸法：40mm×40mm

・電極の形状：主電極； $\phi 10\text{mm}$

環状電極；内径 $\phi 13\text{mm}$ 外径 $\phi 26\text{mm}$

対電極； $\phi 28\text{mm}$

・電極の材質：主電極および対電極ともに導電性ペースト

・環状電極：金属電極（金メッキ品）

・印加電圧：100V/1分値

・前処理：C-90h/22±1℃/60±5%RH

・試験温度：125℃。

[0071]

[数1]

$$\text{体積抵抗率} \rho_v = \frac{\pi d^2}{4t} \times R_v \cdots (1)$$

[0072] (3) 125℃雰囲気でのフィルム絶縁破壊電圧 B_{125} 、80℃雰囲気でのフィルム絶縁破壊電圧 B_{80}

125℃に保温されたオープン内で、フィルムを1分間加熱後にその雰囲気中で JIS C 2330 (2001) 7.4.11.2 B法 (平板電極法) に準じて測定した。ただし、下部電極については、JIS C 2330 (2001) 7.4.11.2 のB法記載の金属板の上に、同一寸法の株式会社十川ゴム製「導電ゴム E-100<65>」を載せたものを電極として使用した。絶縁破壊電圧試験は30回行い、得られた値をフィルムの厚み (上記(1)) で除し、(V/μm) に換算し、計30点の測定値 (算出値) のうち最大値から大きい順に5点と最小値から小さい順に5点を除いた20点の平均値を125℃雰囲気でのフィルム絶縁破壊電圧 B_{125} とした。また、80℃に保温されたオープン内で、同様の手法で測定したフィルム絶縁破壊電圧を B_{80} とした。

[0073] (4) 125℃10分熱処理における熱収縮率

二軸配向ポリプロピレンフィルムを幅方向および長手方向に、それぞれ、幅10mm、長さ50mm (測定方向) の試料を5本切り出し、両端から5mmの位置にそれぞれ印を付けて試長40mm (l_0) とした。次に、試験片を紙に挟み込み荷重ゼロの状態に125℃に保温されたオープン内で、10分間加熱後に取り出して、室温で冷却後、寸法 (l_1) を測定して下記式 (2) にて求め、5本の平均値を熱収縮率とした。

[0074] 熱収縮率 = $\{ (l_0 - l_1) / l_0 \} \times 100 (\%) \cdots (2)$ 。

[0075] (5) 未延伸シートのメゾ相分率 (広角X線回折)

キャスト工程後の未延伸シートを幅方向に10mm、長手方向に20mmに切り出した。その試料を用いて、室温中で、回折角 (2θ) が5～30度の範囲で測定を行った。詳細な測定条件を下記する。

- ・装置：nano viewer(株式会社リガク製)
- ・波長：0.15418nm
- ・X線入射方向：Through方向（フィルム表面に垂直に入射）
- ・測定時間：300秒

次に、得られた回折プロファイルをピーク分離ソフトウェアで処理してメゾ相、 α 晶、非晶のプロファイルの3成分に分離する。解析ソフトウェアとして、WaveMetrics, inc社製のIGOR Pro (Ver. 6) ソフトウェアを用いた。解析を行うにあたり、以下の様な仮定を行った。

- ・ピーク形状関数：ローレンツ関数
- ・ピーク位置：非晶=16.2度、メゾ相=15.0度、21.0度
 α 晶=14.1度、16.9度、18.6度、21.6度、21.9度
- ・ピーク半値幅：非晶=8.0、メゾ相(15.0度)=3.5、メゾ相(21.0度)=2.7

非晶、メゾ相の半値幅は上記の値で固定するが、 α 晶は固定しない。

[0076] 得られたピーク分離結果に対して、メゾ相に由来する15度と21度にピークを有する回折プロファイルの面積 (m_{15} と m_{21}) を算出し、 α 晶に由来する14.1度、16.9度、18.6度、21.6度および21.9度にピークを有する回折プロファイルの面積 ($\alpha_{14.1}$ と $\alpha_{16.9}$ と $\alpha_{18.6}$ と $\alpha_{21.6}$ と $\alpha_{21.9}$) を算出しこれを下記式(3)のとおり算出することにより、メゾ相に由来するプロファイルの面積の割合を求め、これをメゾ相分率とした。

[0077]
$$\text{メゾ相分率 (\%)} = 100 \times (m_{15} + m_{21}) / (m_{15} + m_{21} + \alpha_{14.1} + \alpha_{16.9} + \alpha_{18.6} + \alpha_{21.6} + \alpha_{21.9}) \quad \cdots (3)。$$

[0078] (6) DSCによる二軸配向ポリプロピレンフィルムの結晶化温度 T_m c
示差走査熱量計(セイコーインスツル製EXSTAR DSC6220)を用いて、窒素雰囲気中で3mgの二軸配向ポリプロピレンフィルムを30℃から260℃まで10℃/minの条件で昇温する。次いで、260℃で5min保持した後、10℃/minの条件で30℃まで降温する。この降温時に得られる発熱カーブのピーク温度を二軸配向ポリプロピレンフィルム

の T_{mc} とした。

[0079] (7) メソペンタッド分率

ポリプロピレンフィルムを 60°C の n -ヘプタンで 2 時間抽出し、ポリプロピレン中の不純物・添加物を除去した後、 130°C で 2 時間以上減圧乾燥したものをサンプルとする。該サンプルを溶媒に溶解し、 ^{13}C -NMR を用いて、以下の条件にてメソペンタッド分率 (mmmm) を求めた (単位: %)。

測定条件

- ・装置: Bruker 製 DRX-500
- ・測定核: ^{13}C 核 (共鳴周波数: 125.8MHz)
- ・測定濃度: 10 質量%
- ・溶媒: ベンゼン: 重オルトジクロロベンゼン = 1 : 3 混合溶液 (体積比)
- ・測定温度: 130°C
- ・スピン回転数: 12Hz
- ・NMR 試料管: 5 mm 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: 64 K
- ・積算回数: 10000 回
- ・測定モード: complete decoupling。

[0080] 解析条件

LB (ラインブロードニングファクター) を 1 としてフーリエ変換を行い、mmmm ピークを 21.86ppm とした。WINFIT ソフト (Bruker 製) を用いて、ピーク分割を行う。その際に、高磁場側のピークから以下のようにピーク分割を行い、更にソフトの自動フィッティングを行い、ピーク分割の最適化を行った上で、mmmm のピーク分率の合計をメソペンタッド分率 (mmmm) とする。

(1) m r r m

(2)(3) r r r m (2つのピークとして分割)

(4) r r r r

(5) m r m r

(6) m r m m + r m r r

(7) m m r r

(8) r m m r

(9) m m m r

(10) m m m m。

[0081] 同じサンプルについて同様の測定を5回行い、得られたメソペンタッド分率の平均値を当該サンプルのメソペンタッド分率とした。

[0082] (8) 分子量分布 M_w / M_n

ポリプロピレンフィルムに対し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて単分散ポリスチレン基準により求めた。

[0083] 数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) はそれぞれ、分子量校正曲線を介して得られたGPC曲線の各溶出位置の分子量 (M_i) の分子数 (N_i) により下記式 (4)、式 (5) で定義される。

[0084] 数平均分子量 : $M_n = \sum (N_i \cdot M_i) / \sum N_i \quad \dots (4)$

重量平均分子量 : $M_w = \sum (N_i \cdot M_i^2) / \sum (N_i \cdot M_i) \quad \dots$

(5)

分子量分布 : M_w / M_n

なお、測定条件は次の様にした (括弧内はメーカーを示す)

装置 : ゲル浸透クロマトグラフ GPC-150C (Waters)

検出器 : 示差屈折率検出器 RI 感度 32×、20% (Waters)

カラム : Shodex HT-806M (2) (昭和電工)

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン (BHT 0.1w/v%添加) (Aldrich)

流速 : 1.0 ml/min

温度 : 135℃

試料：溶解条件 $165 \pm 5^{\circ}\text{C} \times 10$ 分（攪拌）

濃度：0.20 w/v %

濾過：メンブレンフィルター孔径 $0.45 \mu\text{m}$ （昭和電工）

注入量：200 μl 。

[0085] （9）フィルムのフェノール系酸化防止剤残存量

二軸配向ポリプロピレンフィルムを、 23°C のテトラヒドロフランに加えて、1時間超音波処理後、12時間常温で放置し、その後1時間超音波処理することで抽出した。得られた抽出液を高速液体クロマトグラフー紫外吸光度検出器（HPLC-UVD）でフェノール系酸化防止剤量を定量した。装置はWaters社製Alliance 2695を用い、カラムはODSカラムを用いた。

[0086] （10）ホッパー内酸素濃度測定

東レエンジニアリング（株）製ジルコニア式酸素濃度計RF-400を押し出し機ホッパー内部の押し出し機入口付近を配管に接続挿入することで、ホッパー内の酸素濃度を測定した。

[0087] （11）蒸着コンデンサ特性の評価（ 115°C での耐電圧および信頼性）

後述する各実施例および比較例で得られたフィルムのコロナ放電処理またはプラズマ処理を施したフィルム表面（フィルム処理表面が不明な場合は、フィルム両面のうち濡れ張力が高い方のフィルム表面）に、ULVAC製真空蒸着機でアルミニウムを膜抵抗が $8 \Omega/\text{sq}$ 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で蒸着を施し、幅50mmの蒸着リールを得た。

[0088] 次に、このリールを用いて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、 120°C の温度で10時間の熱処理を施し、リード線を取り付けコンデンサ素子に仕上げた。

[0089] こうして得られたコンデンサ素子10個を用いて、 115°C 高温下でコンデンサ素子に300VDCの電圧を印加し、該電圧で10分間経過後にステ

ップ状に50VDC／1分で徐々に印加電圧を上昇させることを繰り返す所謂ステップアップ試験を行なった。

[0090] <素子加工性>

下記基準で判断した。上記と同様にしてコンデンサ素子を作成し、目視により素子の形状を確認した。

[0091] ◎：コンデンサ素子のフィルムのずれ、変形がなく、後の工程に全く支障がないレベル

○：コンデンサ素子のフィルムのずれ、変形は若干あるが後の工程で問題がないレベル

×：コンデンサ素子のフィルムのずれ、変形が大きく、後の工程に支障を来すレベル

◎、○は使用可能である。×では実用が困難である。

[0092] <耐電圧>

この際の静電容量変化を測定しグラフ上にプロットして、該容量が初期値の70%になった電圧をフィルムの厚み（上記（1））で割り返して耐電圧評価とし、以下の通り評価した。

[0093] ◎：380V／ μm 以上

○：360V／ μm 以上380V／ μm 未満

△：340V／ μm 以上360V／ μm 未満

×：340V／ μm 未満

◎、○は使用可能である。△、×では実用上の性能に劣る。

[0094] <信頼性>

静電容量が初期値に対して10%以下に減少するまで電圧を上昇させた後に、コンデンサ素子を解体し破壊の状態を調べて、信頼性を以下の通り評価した。

[0095] ◎：素子形状の変化は無く貫通状の破壊は観察されない。

[0096] ○：素子形状の変化は無くフィルム10層以内の貫通状破壊が観察される

。

[0097] △：素子形状に変化が認められる若しくは10層を超える貫通状破壊が観察される。

[0098] ×：素子形状が破壊する。

[0099] ◎は問題なく使用でき、○では条件次第で使用可能である。△、×では実用上の性能に劣る。

(12) 結晶子サイズ

二軸延伸ポリプロピレンフィルムを長さ4cm、幅1mmの短冊状に切断し、厚さが1mmになるように重ねて試料調製した。フィルムのMD-ZD断面に対して垂直方向にX線を入射し、 $2\theta = \text{約} 17^\circ$ (α 晶(040)面)における結晶ピークの半値幅 β_e から、下記式(6)、(7)により計算した。

[0100] [数2]

$$\text{結晶子サイズ} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \dots (6)$$

[0101] [数3]

$$\beta = \sqrt{\beta_e^2 + \beta_0^2} \quad \dots (7)$$

[0102] ここで、 λ ：X線波長(= 0.15418nm)、 β_e ：回折ピークの半値幅、 β_0 ：半値幅の補正值(= 0.6(透過 2θ - θ スキャン法)、および0.13(反射 2θ - θ スキャン法))、 K ：Scherrer定数(=1.0(透過 2θ - θ スキャン法)、および0.9(反射 2θ - θ スキャン法))である。

(測定装置)

- ・ X線回折装置 理学電機(株)社製 4036A2型
 X線源 : Cu K α 線 (Niフィルタ使用)
 出力 : 40kV-30mA
- ・ ゴニオメータ 理学電機(株)社製 2155D型
 スリット : 2mm ϕ -1°-1°

検出機 : シンチレーションカウンター

・ 計数記録装置 理学電機(株)社製 RAD-C型

実施例

[0103] 以下、実施例を挙げて本発明の効果をさらに説明する。

[0104] (実施例1)

A/B/A 3層複合押出の表層部に該当するA層用のポリプロピレン樹脂としてポリプロピレンとしてメソペンタッド分率が0.985、融点が167℃で、メルトフローレイト(MFR)が2.5g/10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、三井化学製ポリメチルペンテン系樹脂“TPX”(登録商標) MX002(融点が224℃)を4質量部の配合比でブレンドし、260℃に設定した押出機で混練押出し、ストランドを水冷後チップ化し、ポリプロピレン樹脂原料(A1)とした。次いで、ポリプロピレン樹脂原料(A1)をA層用の単軸の溶融押出機に供給し、基層部に該当するB層用のポリプロピレン樹脂として、メソペンタッド分率が0.985、融点が167℃で、メルトフローレイト(MFR)が2.5g/10分であるプライムポリマー(株)製ポリプロピレン樹脂100質量部を、B層用の単軸の溶融押出機に供給し、各々を250℃で溶融押出を行い、10μmカットの金属繊維焼結フィルターで濾過し、フィードブロックを用いてA/B/Aの3層積層で積層厚み比が1/8/1(フィルム全厚みに対する表面層A層の割合は20%)となるよう押出量を調節し、その溶融積層ポリマーを、樹脂温度250℃でTダイより吐出させ、該溶融シートを20℃に保持されたキャストイングドラム上で、エアークナイフにより密着させ冷却固化し未延伸シートを得た。次いで、該シートを複数のロール群にて110℃に予熱し、引き続き114℃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6.2倍に延伸した。引き続き該フィルムをテンターに導き、155℃の温度で幅方向に10.8倍延伸し、次いで1段目の熱処理および弛緩処理として幅方向に12%の弛緩を与えながら130℃で熱処理を行ない、さらに2段目の熱処理としてクリップで幅方向把持したま

ま 140℃で熱処理を行った。その後100℃で冷却工程を経てテンターの外側へ導き、フィルム端部のクリップ解放し、次いでフィルム表面（キャストリングドラム接触面側）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い、フィルム厚み $2.1\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムをフィルムロールとして巻き取った。本実施例の二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性およびコンデンサ特性は表1に示す通りである。実施例1の未延伸フィルムについて広角X線回折測定をした際の、広角X線回折プロファイルを図2に示した。

[0105] （実施例2）

メソペンタッド分率が0.985、融点が167℃で、メルトフローレイト（MFR）が $2.5\text{ g} / 10\text{ 分}$ であるプライムポリマー（株）製ポリプロピレン樹脂を温度260℃の押出機に供給し、樹脂温度250℃でT型スリットダイよりシート状に溶融押出し、 $10\text{ }\mu\text{m}$ カットの金属繊維焼結フィルターで濾過し、該溶融シートを25℃に保持されたキャストリングドラム上で、エアーナイフにより密着させ冷却固化し未延伸シートを得た。次いで、該シートを複数のロール群にて115℃に予熱し、引き続き115℃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5.7倍に延伸した。引き続き該フィルムをテンターに導き、153℃の温度で幅方向に10.2倍延伸し、次いで1段目の熱処理および弛緩処理として幅方向に13%の弛緩を与えながら128℃で熱処理を行ない、さらに2段目の熱処理としてクリップで幅方向把持したまま138℃で熱処理を行った。その後100℃で冷却工程を経てテンターの外側へ導き、フィルム端部のクリップ解放し、次いでフィルム表面（キャストリングドラム接触面側）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い、フィルム厚み $2.5\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムをフィルムロールとして巻き取った。本実施例の二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性およびコンデンサ特性は表1に示す通りである。

[0106] （実施例3）

A／B／A 3層複合押出の表層部に該当するA層用のポリプロピレン樹脂

としてポリプロピレンとしてメソペンタッド分率が0.983、融点が167℃で、メルトフローレイト（MFR）が2.6g/10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、三井化学製ポリメチルペンテン系樹脂“TPX”（登録商標）MX002（融点が224℃）を4質量部の配合比でブレンドし、260℃に設定した押出機で混練押出し、ストランドを水冷後チップ化し、ポリプロピレン樹脂原料（A1）とした。次いで、ポリプロピレン樹脂原料（A1）をA層用の単軸の溶融押出機に供給し、基層部に該当するB層用のポリプロピレン樹脂として、メソペンタッド分率が0.983、融点が167℃で、メルトフローレイト（MFR）が2.6g/10分であるプライムポリマー（株）製ポリプロピレン樹脂100質量部を、B層用の単軸の溶融押出機に供給し、各々を250℃で溶融押出を行い、10μmカットの金属繊維焼結フィルターで濾過し、フィードブロックを用いてA/B/Aの3層積層で積層厚み比が1/8/1（フィルム全厚みに対する表面層A層の割合は20%）となるよう押出量を調節し、その溶融積層ポリマーを、樹脂温度240℃でTダイより吐出させ、該溶融シートを29℃に保持されたキャストイングドラム上で、エアークナイフにより密着させ冷却固化し未延伸シートを得た。次いで、該シートを複数のロール群にて120℃に予熱し、引き続き120℃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5.4倍に延伸した。引き続き該フィルムをテンターに導き、157℃の温度で幅方向に10.5倍延伸し、次いで1段目の熱処理および弛緩処理として幅方向に10%の弛緩を与えながら136℃で熱処理を行ない、さらに2段目の熱処理としてクリップで幅方向把持したまま150℃で熱処理を行った。その後100℃で冷却工程を経てテンターの外側へ導き、フィルム端部のクリップ解放し、次いでフィルム表面（キャストイングドラム接触面側）に25W・min/m²の処理強度で大気中でコロナ放電処理を行い、フィルム厚み2.2μmのフィルムをフィルムロールとして巻き取った。本実施例の二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性およびコンデンサ特性は表1に示す通りである。

[0107] (実施例4)

メソペンタッド分率が0.983、融点が167℃で、メルトフローレイト(MFR)が2.6g/10分であるプライムポリマー(株)製ポリプロピレン樹脂を温度265℃の押出機に供給し、樹脂温度265℃でT型スリットダイよりシート状に熔融押出し、15μmカットの金属繊維焼結フィルターで濾過し、該熔融シートを27℃に保持されたキャストイングドラム上で、エアーナイフにより密着させ冷却固化し未延伸シートを得た。次いで、該シートを複数のロール群にて105℃に予熱し、引き続き115℃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5.3倍に延伸した。引き続き該フィルムをテンターに導き、153℃の温度で幅方向に9.5倍延伸し、次いで1段目の熱処理および弛緩処理として幅方向に11%の弛緩を与えながら137℃で熱処理を行ない、さらに2段目の熱処理としてクリップで幅方向把持したまま149℃で熱処理を行った。その後100℃で冷却工程を経てテンターの外側へ導き、フィルム端部のクリップ解放し、次いでフィルム表面(キャストイングドラム接触面側)に25W・min/m²の処理強度で大気中でコロナ放電処理を行い、フィルム厚み2.9μmのフィルムをフィルムロールとして巻き取った。本実施例の二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性およびコンデンサ特性は表1に示す通りである。

[0108] (実施例5)

メソペンタッド分率が0.978、融点が166℃で、メルトフローレイト(MFR)が4.0g/10分であるプライムポリマー(株)製ポリプロピレン樹脂を温度260℃の押出機に供給し、樹脂温度250℃でT型スリットダイよりシート状に熔融押出し、15μmカットの金属繊維焼結フィルターで濾過し、該熔融シートを28℃に保持されたキャストイングドラム上で、エアーナイフにより密着させ冷却固化し未延伸シートを得た。次いで、該シートを複数のロール群にて130℃に予熱し、引き続き127℃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4.9倍に延伸した。引き続き該フィルムをテンターに導き、155℃の温度で幅方向に8.8倍延

伸し、次いで1段目の熱処理および弛緩処理として幅方向に12%の弛緩を与えながら130℃で熱処理を行ない、さらに2段目の熱処理としてクリップで幅方向把持したまま140℃で熱処理を行った。その後100℃で冷却工程を経てテンターの外側へ導き、フィルム端部のクリップ解放し、次いでフィルム表面（キャストイングドラム接触面側）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い、フィルム厚み $2.1\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムをフィルムロールとして巻き取った。本実施例の二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性およびコンデンサ特性は表1に示す通りである。

[0109] （比較例1）

メソペンタッド分率が0.95、融点が165℃である大韓油化（株）製ポリプロピレン樹脂を温度260℃の押出機に供給し、樹脂温度255℃でT型スリットダイよりシート状に熔融押出し、 $30\text{ }\mu\text{m}$ カットの金属繊維焼結フィルターで濾過し、該熔融シートを60℃に保持されたキャストイングドラム上で、エアーナイフにより密着させ冷却固化し未延伸シートを得た。次いで、該シートを複数のロール群にて130℃に予熱し、引き続き115℃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4.7倍に延伸した。引き続き該フィルムをテンターに導き、150℃の温度で幅方向に10倍延伸し、次いで1段目の熱処理および弛緩処理として幅方向に6%の弛緩を与えながら140℃で熱処理を行ない、クリップで幅方向把持したまま140℃で熱処理を行った。その後100℃で冷却工程を経てテンターの外側へ導き、フィルム端部のクリップ解放し、次いでフィルム表面（キャストイングドラム接触面側）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い、フィルム厚み $2.5\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムをフィルムロールとして巻き取った。本比較例の二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性およびコンデンサ特性は表1に示す通りである。

[0110] （比較例2）

メソペンタッド分率が0.978、メルトフローレイト（MFR）が $4.0\text{ g} / 10\text{ 分}$ であるプライムポリマー（株）製ポリプロピレン樹脂を温度2

60℃の押出機に供給し、樹脂温度250℃でT型スリットダイよりシート状に熔融押出し、30μmカットの金属繊維焼結フィルターで濾過し、該熔融シートを90℃に保持されたキャスティングドラム上で、エアーナイフにより密着させ冷却固化し未延伸シートを得た。次いで、該シートを複数のロール群にて135℃に予熱し、引き続き140℃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5倍に延伸した。引き続き該フィルムをテンターに導き、165℃の温度で幅方向に10倍延伸し、次いで1段目の熱処理および弛緩処理として幅方向に8%の弛緩を与えながら165℃で熱処理を行なった。その後100℃で冷却工程を経てテンターの外側へ導き、フィルム端部のクリップ解放し、次いでフィルム表面（キャスティングドラム接触面側）に25W・min/m²の処理強度で大気中でコロナ放電処理を行い、フィルム厚み2.9μmのフィルムをフィルムロールとして巻き取った。本比較例の二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性およびコンデンサ特性は表1に示す通りである。比較例2の未延伸フィルムの広角X線回折プロファイルを図3に示した。

[0111] （比較例3）

メソペンタッド分率が0.983、融点が167℃で、メルトフローレイト（MFR）が2.6g/10分であるプライムポリマー（株）製ポリプロピレン樹脂を温度260℃の押出機に供給し、30μmカットの金属繊維焼結フィルターで濾過し、樹脂温度260℃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55℃に保持されたキャスティングドラム上で、エアーナイフにより密着させ冷却固化し未延伸シートを得た。次いで、該シートを複数のロール群にて105℃に予熱し、引き続き105℃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4.2倍に延伸した。引き続き該フィルムをテンターに導き、155℃の温度で幅方向に8.8倍延伸し、次いで1段目の熱処理および弛緩処理として幅方向に16%の弛緩を与えながら130℃で熱処理を行ない、さらに2段目の熱処理としてクリップで幅方向把持したまま140℃で熱処理を行った。その後100℃で冷却

工程を経てテンターの外側へ導き、フィルム端部のクリップ解放し、次いでフィルム表面（キャストイングドラム接触面側）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い、フィルム厚み $2.7 \mu\text{m}$ のフィルムをフィルムロールとして巻き取った。本比較例の二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性およびコンデンサ特性は表 1 に示す通りである。

[0112] （比較例 4）

メソペンタッド分率が 0.983 で、メルトフローレイト（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に、Basell 社製分岐鎖状ポリプロピレン樹脂（高溶融張力ポリプロピレン Profax PF-814）を 5.0 質量％ブレンドし温度 240°C の押出機に供給し、樹脂温度 240°C で T 型スリットダイよりシート状に溶融押出し、 $40 \mu\text{m}$ カットの金属繊維焼結フィルターで濾過し、該溶融シートを 40°C に保持されたキャストイングドラム上で、エアーナイフにより密着させ冷却固化し未延伸シートを得た。次いで、該シートを複数のロール群にて 110°C に予熱し、引き続き 110°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 5.8 倍に延伸した。引き続き該フィルムをテンターに導き、 155°C の温度で幅方向に 10.5 倍延伸し、次いで 1 段目の熱処理および弛緩処理として幅方向に 2 % の弛緩を与えながら 165°C で熱処理を行なった。その後 100°C で冷却工程を経てテンターの外側へ導き、フィルム端部のクリップ解放し、次いでフィルム表面（キャストイングドラム接触面側）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い、フィルム厚み $2.9 \mu\text{m}$ のフィルムをフィルムロールとして巻き取った。本比較例の二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性およびコンデンサ特性は表 1 に示す通りである。

[0113] （比較例 5）

メソペンタッド分率が 0.973 で、メルトフローレイト（MFR）が $5.0 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ である日本ポリプロ（株）製ポリプロピレン樹脂（ノバテック SA4L）を温度 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溶融押出し、 $15 \mu\text{m}$ カットの金属繊維焼結フィ

ルターで濾過し、該溶融シートを30℃に保持されたキャストイングドラム上で、エアークナイフにより密着させ冷却固化し未延伸シートを得た。次いで、該シートを複数のロール群にて135℃に予熱し、引き続き135℃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4.5倍に延伸した。引き続き該フィルムをテンターに導き、160℃の温度で幅方向に8.2倍延伸し、次いで幅方向に6.7%の弛緩を与えながら168℃で熱処理を行った。その後100℃で冷却工程を経てテンターの外側へ導き、フィルム端部のクリップ解放し、次いでフィルム表面（キャストイングドラム接触面側）に25W・min/m²の処理強度で大気中でコロナ放電処理を行い、フィルム厚み4μmのフィルムをフィルムロールとして巻き取った。本比較例の二軸配向ポリプロピレンフィルムの特性およびコンデンサ特性は表1に示す通りである。

[0114]

[表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
キャスティングドラム温度	20	25	29	27	28	60	90	55	40	30
縦延伸倍率	6.2	5.7	5.4	5.3	4.9	4.7	5.0	4.2	5.8	4.5
横延伸倍率	10.8	10.2	10.5	9.5	8.8	10.0	10.0	8.8	10.5	8.2
横延伸温度	155	153	157	153	155	150	165	155	155	160
1段目熱処理温度	130	128	136	137	130	140	165	130	165	168
2段目熱処理温度	140	138	150	149	140	—	—	140	—	—
フィルム厚み	2.1	2.5	2.2	2.9	2.1	2.5	2.9	2.7	2.9	4.0
未延伸シートのメゾ相分率	92	90	85	82	84	0	0	18	19	78
フィルムの結晶化温度 Tmc	114	114	116	117	112	123	112	115	125	119
フェノール系酸化防止剤の フィルム内総残存量	0.25	0.25	0.33	0.30	0.43	0.43	0.60	0.25	0.60	1.0
押出機ホッパー内酸素濃度	0.001	0.06	0.001	0.8	0.05	21	21	3.8	0.001	21
フィルムのメソペンタッド分率	0.985	0.985	0.983	0.983	0.978	0.950	0.978	0.983	0.983	0.973
フィルムの分子量分布 Mw/Mn	6.3	6.3	5.8	5.8	5.1	3.5	5.1	5.8	6.1	7.1
フィルムの灰分	17	17	22	22	35	28	35	22	22	40
125℃でのフィルム絶縁破壊電圧 B125 (V/ μ m)	590	562	513	493	468	371	386	408	456	390
125℃でのフィルム体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	4.1×10^{14}	3.4×10^{14}	2.6×10^{14}	2.2×10^{14}	1.4×10^{14}	7.5×10^{13}	7.8×10^{13}	8.6×10^{13}	9.3×10^{13}	9.1×10^{13}
(B125)/B80	0.84	0.78	0.81	0.75	0.68	0.63	0.68	0.65	0.73	0.65
フィルム長手方向と幅方向との 125℃、10分の熱収縮率の和	3.6	3.3	4.3	4.6	3.3	5.1	4.8	3.5	8.6	7.1
結晶子サイズ	10.1	10.3	10.8	11.1	12.2	13.0	13.4	12.8	12.5	12.4
コンデンサ素子加工性	◎	○	◎	○	○	◎	◎	○	○	×
コンデンサ特性 115℃	◎	◎	◎	○	○	×	×	×	○	△
信頼性	◎	◎	○	○	○	×	△	○	×	×

符号の説明

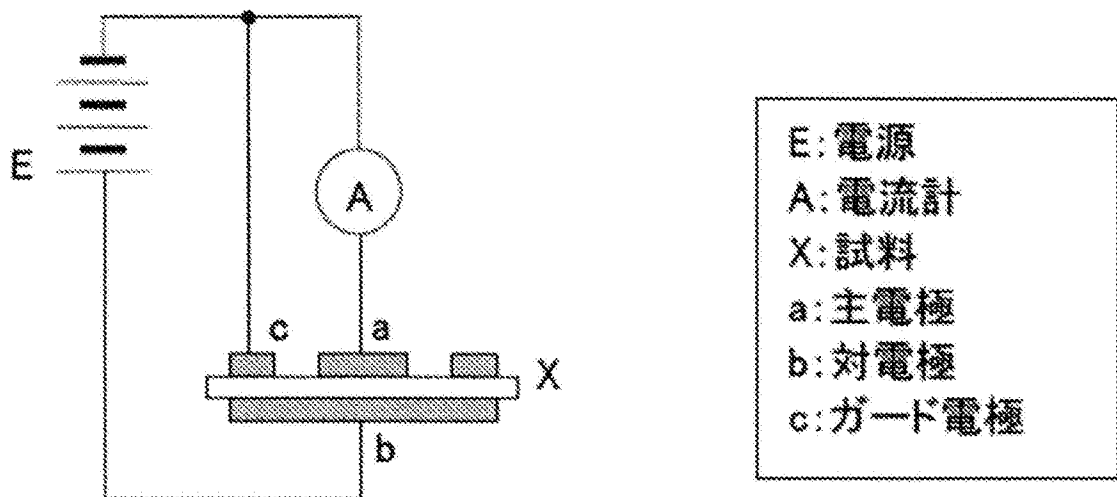
[0115]	E	電源
	A	電流計
	X	試料
	a	主電極
	b	対電極
	c	ガード電極

請求の範囲

- [請求項1] 125℃でのフィルム体積抵抗率が $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、125℃でのフィルム絶縁破壊電圧 B_{125} が $420 \text{ V} / \mu\text{m}$ 以上である二軸配向ポリプロピレンフィルム。
- [請求項2] 125℃でのフィルム絶縁破壊電圧 B_{125} が $550 \text{ V} / \mu\text{m}$ 以上である、請求項1に記載の二軸配向ポリプロピレンフィルム。
- [請求項3] 125℃でのフィルム絶縁破壊電圧 B_{125} と80℃でのフィルム絶縁破壊電圧 B_{80} の比 $(B_{125}) / (B_{80})$ の値が0.70以上である、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] フィルム長手方向および幅方向の125℃10分加熱処理における熱収縮率の和が5.0%以下である、請求項1～3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5] DSCによるフィルムの結晶化温度 T_{mc} が122℃以下である、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] フィルムのメソペンタッド分率が0.970以上であり、結晶子サイズが9.0～12.0 nm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] フィルムの分子量分布 M_w / M_n が4.0以上7.0以下である、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。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の二軸配向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膜積層フィルム。
- [請求項9] 請求項8に記載の金属膜積層フィルムを用いてなるフィルムコンデンサ。

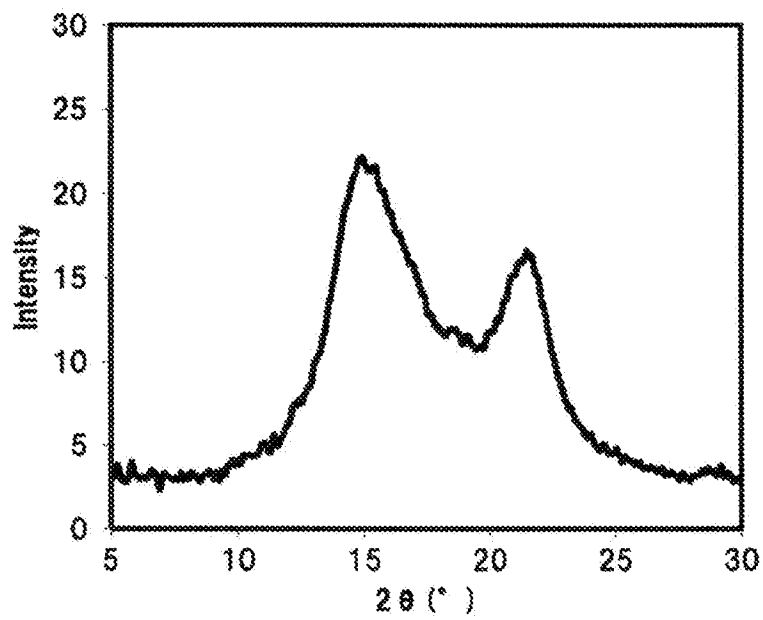
[図1]

図1



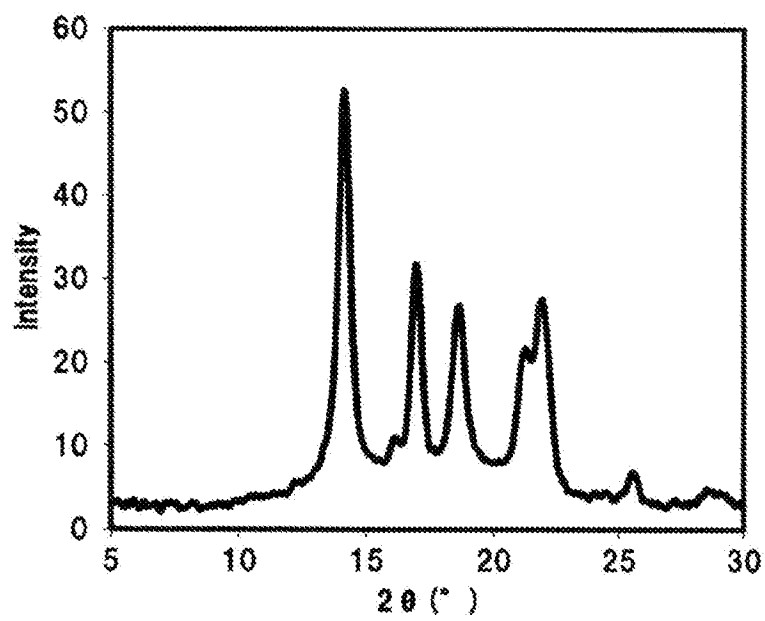
[図2]

図2



[図3]

図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003894

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/18(2006.01)i, H01G4/18(2006.01)i, B29C55/12(2006.01)n, B32B27/32(2006.01)n

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, H01G4/18, B29C55/12, B32B27/32

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 1-166955 A (Hoechst AG.), 30 June 1989 (30.06.1989), claims; page 3, upper right column, lines 6 to 10; page 4, upper right column, lines 11 to 16; page 5, lower left column, line 15 to lower right column, line 7; page 6, table II & US 4975329 A claims; column 3, lines 17 to 22; column 4, lines 55 to 61; column 6, lines 48 to 66; column 7, table II & EP 318779 A2	1-3, 5, 8-9 4, 7

☒ 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
26 April 2017 (26.04.17)

Date of mailing of the international search report
16 May 2017 (16.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003894

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 55-77567 A (Hoechst AG.), 11 June 1980 (11.06.1980), claims; page 3, upper left column, line 20 to upper right column, line 10; page 3, table 1; page 4, table 2 & US 4283453 A claims; column 4, lines 1 to 14; column 4, table 1; column 5, table 2 & EP 11796 A1	1-3, 5, 8-9 4, 7
X Y	JP 2016-33211 A (Toray Industries, Inc.), 10 March 2016 (10.03.2016), claims; paragraphs [0011] to [0013], [0015], [0017], [0063]; examples; table 1 (Family: none)	1-5, 8-9 4, 7
X Y	JP 2010-501712 A (Treofan Germany GmbH & Co. KG., Borealis Technology Oy), 21 January 2010 (21.01.2010), claims; paragraph [0015]; table 1 & US 2010/0047544 A1 claims; paragraph [0015]; table 1 & WO 2008/025796 A1 & EP 1894715 A1 & KR 10-2009-0050062 A & CN 101511587 A	1-3, 5, 7-9 4
Y	WO 2009/060944 A1 (Oji Paper Co., Ltd.), 14 May 2009 (14.05.2009), claims; paragraph [0025] & CN 101848961 A & KR 10-2010-0077035 A	7
A	JP 2007-84813 A (Toray Industries, Inc.), 05 April 2007 (05.04.2007), paragraph [0025] (Family: none)	5
A	JP 2014-231584 A (Oji Holdings Corp.), 11 December 2014 (11.12.2014), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2015-201610 A (Oji Holdings Corp.), 12 November 2015 (12.11.2015), claims; examples & EP 3127945 A1 claims; examples & WO 2015/151591 A1 & CN 106133035 A & KR 10-2016-0140632 A	1-9
A	JP 4-163042 A (Toray Industries, Inc.), 08 June 1992 (08.06.1992), claims; table 1 (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003894

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-161799 A (Toray Industries, Inc.), 10 June 2004 (10.06.2004), claims; paragraph [0093]; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2001-250738 A (Toray Industries, Inc.), 14 September 2001 (14.09.2001), claims; paragraph [0030] (Family: none)	1-9

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, H01G4/18(2006.01)i, B29C55/12(2006.01)n, B32B27/32(2006.01)n

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, H01G4/18, B29C55/12, B32B27/32

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 1-166955 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 1989.06.30, 特許請求の範囲、第3頁右上欄第6行-第10行、第4頁右上欄第 11行-第16行、第5頁左下欄第15行-右下欄第7行、第6頁 第I I 表 & US 4975329 A, Claims, 第3欄第17行-第22行、第4欄第5 5行-第61行、第6欄第48行-第66行、第7欄 Table II & EP 318779 A2	1-3, 5, 8-9 4, 7

☑ 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

2 6 . 0 4 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 5 . 2 0 1 7

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)

佐藤 玲奈

4 F

3 6 3 9

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
X Y	JP 55-77567 A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 1980.06.11, 特許請求の範囲、第3頁左上欄第20行—右上欄第10行、第3頁 表1、第4頁表2 & US 4283453 A, Claims, 第4欄第1行—第14行、第4欄 Table 1、 第5欄 Table 2 & EP 11796 A1	1-3, 5, 8-9 4, 7
X Y	JP 2016-33211 A (東レ株式会社) 2016.03.10, 【特許請求の範囲】、 【0011】—【0013】、【0015】、【0017】、【0063】、 実施例、【表1】 (ファミリーなし)	1-5, 8-9 4, 7
X Y	JP 2010-501712 A (トレオファン・ジャーマニー・ゲーエムベーハ ー・ウント・コンパニー・カーゲー、ボレアリス・テクノロジー・ オサケユキデュア) 2010.01.21, 【特許請求の範囲】、【0015】、 【表1】 & US 2010/0047544 A1, Claims, [0015], Table 1 & WO 2008/025796 A1 & EP 1894715 A1 & KR 10-2009-0050062 A & CN 101511587 A	1-3, 5, 7-9 4
Y	WO 2009/060944 A1 (王子製紙株式会社) 2009.05.14, 請求の範囲、 【0025】 & CN 101848961 A & KR 10-2010-0077035 A	7
A	JP 2007-84813 A (東レ株式会社) 2007.04.05, 【0025】 (ファ ミリーなし)	5
A	JP 2014-231584 A (王子ホールディングス株式会社) 2014.12.11, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2015-201610 A (王子ホールディングス株式会社) 2015.11.12, 【特許請求の範囲】、実施例 & EP 3127945 A1, Claims, Examples & WO 2015/151591 A1 & CN 106133035 A & KR 10-2016-0140632 A	1-9
A	JP 4-163042 A (東レ株式会社) 1992.06.08, 特許請求の範囲、第1 表 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2004-161799 A (東レ株式会社) 2004.06.10, 【特許請求の範囲】、 【0093】、実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2001-250738 A (東レ株式会社) 2001.09.14, 【特許請求の範囲】、 【0030】 (ファミリーなし)	1-9