



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102597075 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201080048721. X

C08L 67/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 10. 26

C08L 101/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01B 3/42 (2006. 01)

2009-247751 2009. 10. 28 JP

H01G 4/18 (2006. 01)

2010-068113 2010. 03. 24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2012. 04. 27

JP 2009-235321 A, 2009. 10. 15, 说明书第 10 ~ 13 段、第 33 段 .

(86) PCT国际申请的申请数据

JP 特開 2009-221387 A, 2009. 10. 01, 说明书第 4 ~ 108 段 .

PCT/JP2010/068931 2010. 10. 26

JP 2009-197196 A, 2009. 09. 03, 说明书第 6 段、第 27 段、第 62 ~ 63 段 .

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/052563 JA 2011. 05. 05

审查员 崔明

(73) 专利权人 帝人杜邦薄膜日本有限公司

地址 日本东京都

(72) 发明人 吉田哲男

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 孙秀武 郭文洁

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006. 01)

B32B 27/18 (2006. 01)

C08K 5/54 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书31页

(54) 发明名称

电绝缘用双轴取向膜和使用电绝缘用双轴取向膜而成的膜电容器

(57) 摘要

本发明的目的在于提供比以往的耐电压特性更为优异、且膜的成膜性也优异的电绝缘用双轴取向膜。本发明的电绝缘用双轴取向膜是含有以结晶性热塑性树脂为主要成分的基材层的膜,以该基材层的重量为基准,该基材层含有 0. 001% 重量以上且 3% 重量以下的酚系稳定剂,该酚系稳定剂为亚烷基双酰胺型受阻酚。

1. 电绝缘用双轴取向膜,其是含有以聚酯为主要成分的基材层的膜,其特征在于,以该基材层的重量为基准,该基材层含有 0.001% 重量以上且 3% 重量以下的酚系稳定剂,该酚系稳定剂为亚烷基双酰胺型受阻酚。

2. 权利要求 1 所述的电绝缘用双轴取向膜,其中,该酚系稳定剂为六亚甲基双酰胺型受阻酚。

3. 权利要求 1 所述的电绝缘用双轴取向膜,其中,该酚系稳定剂的熔点为 130℃ 以上且 200℃ 以下。

4. 权利要求 1 所述的电绝缘用双轴取向膜,其中,该聚酯为聚萘二甲酸乙二醇酯。

5. 权利要求 1 所述的电绝缘用双轴取向膜,其中,基材层进一步包括含聚苯乙烯的组合物。

6. 权利要求 5 所述的电绝缘用双轴取向膜,其中,该聚酯为聚萘二甲酸乙二醇酯,该聚苯乙烯为间规聚苯乙烯。

7. 权利要求 1 所述的电绝缘用双轴取向膜,其中,以基材层的重量为基准,该基材层含有 0.01% 重量以上且 1.5% 重量以下平均粒径为 0.5 μm 以上且 3.0 μm 以下的球状交联高分子树脂颗粒 (A)。

8. 权利要求 7 所述的电绝缘用双轴取向膜,其中,以基材层的重量为基准,该基材层进一步含有 0.05% 重量以上且 2.0% 重量以下的惰性颗粒 (B),该惰性颗粒 (B) 的平均粒径为 0.01 μm 以上且低于 0.5 μm 、且比球状交联高分子树脂颗粒 (A) 的平均粒径小 0.4 μm 以上。

9. 权利要求 8 所述的电绝缘用双轴取向膜,其中,该惰性颗粒 (B) 为球状交联高分子树脂颗粒 (B1)。

10. 权利要求 7 或 9 所述的电绝缘用双轴取向膜,其中,该球状交联高分子树脂颗粒 (A) 和 / 或 (B1) 为硅树脂颗粒。

11. 权利要求 1 所述的电绝缘用双轴取向膜,其中,以基材层的重量为基准,该基材层以 0.01% 重量以上且 1% 重量以下的范围含有富勒烯类。

12. 权利要求 1 所述的电绝缘用双轴取向膜,其中,25℃ 下的膜的绝缘击穿电压为 450 V/ μm 以上。

13. 权利要求 1 所述的电绝缘用双轴取向膜,其中,25℃、测定数 50 下的膜的绝缘击穿电压的平均值为 450 V/ μm 以上,且其标准偏差为 20 V/ μm 以下。

14. 权利要求 1 所述的电绝缘用双轴取向膜,其中,该基材层的厚度方向的折射率 n_z 是超过 1.505 的范围。

15. 权利要求 1 所述的电绝缘用双轴取向膜,其中,该基材层的厚度为 0.2 μm 以上且 5 μm 以下。

16. 权利要求 1 所述的电绝缘用双轴取向膜,其中,在该基材层的单面或两面具有涂层,以涂层的重量为基准,该涂层含有 1-50% 重量选自由蜡、有机硅化合物、氟化合物组成的组中的至少 1 种。

17. 权利要求 16 所述的电绝缘用双轴取向膜,其中,该蜡为聚烯烃系蜡。

18. 权利要求 16 所述的电绝缘用双轴取向膜,该取向膜在该涂层面上进一步具有金属层。

19. 权利要求 1 所述的电绝缘用双轴取向膜,其用于电机绝缘。
20. 权利要求 1 所述的电绝缘用双轴取向膜,其用于膜电容器。
21. 膜电容器,该膜电容器使用权利要求 1 所述的电绝缘用双轴取向膜而成。

电绝缘用双轴取向膜和使用电绝缘用双轴取向膜而成的膜 电容器

技术领域

[0001] 本发明涉及电绝缘用双轴取向膜和使用电绝缘用双轴取向膜而成的膜电容器。更具体地说,涉及耐电压特性优异、同时膜的成膜性也优异的电绝缘用双轴取向膜、以及使用所述电绝缘用双轴取向膜而成的膜电容器。

背景技术

[0002] 以往,含有结晶性热塑性树脂的电绝缘用膜例如已知有:由聚丙烯树脂、聚苯乙烯树脂、聚酯树脂、聚苯硫醚树脂制成的膜,在膜电容器、柔性印刷电路板、电机绝缘等中使用。膜电容器是通过将上述结晶性热塑性树脂膜与铝箔等金属薄膜叠合、卷绕或层叠的方法制造的。柔性印刷电路板通过在结晶性热塑性树脂膜的至少一个面上层叠金属薄膜、形成电路等的方法来制造。电机绝缘用膜例如作为将电机的线圈与定子绝缘的楔材料或槽材料使用。

[0003] 近年来,对于电动汽车或混合动力汽车等的电绝缘材料要求更高的耐电压特性。

[0004] 作为可在汽车发动机舱内使用的耐热性、耐湿性、电特性优异的电容器用聚酯膜,例如日本特开 2000-173855 号公报(专利文献 1)中公开了:使用特性粘度、结晶度在特定范围的聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯膜。

[0005] 作为介电特性、耐电压特性优异的电容器用膜,日本特开 2005-289065 号公报(专利文献 2)中提出了大量添加有酚系稳定剂的热塑性树脂膜,具体公开的是在热塑性树脂的制造中添加稳定剂。同样在日本特开 2003-301039 号公报(专利文献 3)中公开:相对于结晶性聚酯,以 100-10000 ppm 的浓度存在具有抗氧化分解能力的至少一种稳定剂。该专利文献 3 的特征在于:稳定剂以与结晶性聚酯化学键合的状态存在,由此可以减少表面缺陷的发生,减少制造时膜制造装置的污染。并且,还公开:为了使聚酯与稳定剂形成化学键合的状态,优选在聚酯缩聚反应时混合具有羧基和/或酯基的受阻酚来使用。

[0006] 作为如此在膜中配合大量的稳定剂的方法,提出了在树脂的缩聚反应阶段进行添加,与此相对,在 W02008/149869 号小册子(专利文献 4)中公开了:含有 1000-50000 ppm 钛化合物和自由基捕获型稳定剂的电绝缘用聚酯膜,并提出:与聚酯化学键合的自由基捕获剂的比例不超过 200 ppm。根据专利文献 4 的记载,通过在膜的成膜时添加自由基捕获型稳定剂,所得膜中,聚酯树脂和稳定剂不会发生反应,结果稳定剂的自由基捕获能力提高,并且通过与钛催化剂的协同效果,可获得比以往更高的耐电压特性,并且在长期热处理后仍保持初始的耐电压。

[0007] 专利文献 1:日本特开 2000-173855 号公报

[0008] 专利文献 2:日本特开 2005-289065 号公报

[0009] 专利文献 3:日本特开 2003-301039 号公报

[0010] 专利文献 4:W02008/149869 号小册子。

发明内容

[0011] 但是,在使用这些稳定剂的研究中,发现:使用季戊四醇型受阻酚之类的稳定剂、将所述稳定剂在热塑性树脂的聚合中大量添加时,稳定剂与树脂以交联剂的形式结合,所得热塑性树脂的熔融粘度高,但是聚合度本身不充分,结果树脂容易变脆,膜的成膜性容易降低。

[0012] 另外,发现:在使用季戊四醇型受阻酚之类的稳定剂、在膜的成膜时添加所述稳定剂、由此来减少树脂和稳定剂的化学键合比例时,虽然膜的成膜性稳定,但是成膜时,稳定剂部分升华,发生模头污染,或升华物在膜表面析出,除此之外,由于稳定剂的升华使得稳定剂的有效量相对于添加量有可能减少。

[0013] 本发明为解决上述课题而设,本发明的目的在于提供耐电压特性比以往进一步优异、且膜的成膜性也优异的电绝缘用双轴取向膜。

[0014] 本发明的第2目的在于提供耐电压特性比以往进一步优异、且膜的成膜性也优异、进一步具有优异的自恢复性(self healing)的电绝缘用双轴取向膜。

[0015] 本发明的第3目的在于提供耐电压特性比以往更为优异、且膜的成膜性也优异、并且耐电压特性的偏差小的电绝缘用双轴取向膜。

[0016] 本发明的第4目的在于提供耐电压特性比以往更为优异、且膜的成膜性也优异、并且介质损耗角正切低、自发热抑制性优异的电绝缘用双轴取向膜。

[0017] 本发明的所述目的通过电绝缘用双轴取向膜(项1)实现,该双轴取向膜是含有以结晶性热塑性树脂为主要成分的基材层的膜,以该基材层的重量为基准,该基材层含有0.001%重量以上且3%重量以下的酚系稳定剂,该酚系稳定剂为亚烷基双酰胺型受阻酚。

[0018] 本发明的电绝缘用双轴取向膜包含具备以下至少任一项的方案作为优选的方案。

[0019] 项2. 项1的电绝缘用双轴取向膜,其中,该酚系稳定剂为六亚甲基双酰胺型受阻酚。

[0020] 项3. 项1或2的电绝缘用双轴取向膜,其中,该酚系稳定剂的熔点为130°C以上且200°C以下。

[0021] 项4. 项1-3中任一项的电绝缘用双轴取向膜,其中,该结晶性热塑性树脂为聚酯。

[0022] 项5. 项4的电绝缘用双轴取向膜,其中,该聚酯为聚萘二甲酸乙二醇酯。

[0023] 项6. 项1-5中任一项的电绝缘用双轴取向膜,其中,作为该结晶性热塑性树脂,包括含聚酯和聚苯乙烯的组合物。

[0024] 项7. 项6的电绝缘用双轴取向膜,其中,该聚酯为聚萘二甲酸乙二醇酯,该聚苯乙烯为间规聚苯乙烯。

[0025] 项8. 项1-7中任一项的电绝缘用双轴取向膜,其中,以基材层的重量为基准,该基材层含有0.01%重量以上且1.5%重量以下平均粒径为0.5 μm以上且3.0 μm以下的球状交联高分子树脂颗粒(A)。

[0026] 项9. 项8的电绝缘用双轴取向膜,其中,以基材层的重量为基准,该基材层进一步含有0.05%重量以上且2.0%重量以下的惰性颗粒(B),该惰性颗粒(B)的平均粒径为0.01 μm以上且低于0.5 μm、且比球状交联高分子树脂颗粒(A)的平均粒径小0.4 μm以上。

[0027] 项10. 项9的电绝缘用双轴取向膜,其中,该惰性颗粒(B)为球状交联高分子树脂颗粒(B1)。

[0028] 项 11. 项 8 或 10 的电绝缘用双轴取向膜, 其中, 该球状交联高分子树脂颗粒 (A) 和 / 或 (B1) 为硅树脂颗粒。

[0029] 项 12. 项 1-11 中任一项的电绝缘用双轴取向膜, 其中, 以基材层的重量为基准, 该基材层以 0.01% 重量以上且 1% 重量以下的范围含有富勒烯类。

[0030] 项 13. 项 1-12 中任一项的电绝缘用双轴取向膜, 其中, 25℃ 下的膜的绝缘击穿电压为 450 V/ μm 以上。

[0031] 项 14. 项 1-13 中任一项的电绝缘用双轴取向膜, 其中, 25℃、测定数 50 下的膜的绝缘击穿电压的平均值为 450 V/ μm 以上, 且其标准偏差为 20 V/ μm 以下。

[0032] 项 15. 项 1-14 中任一项的电绝缘用双轴取向膜, 其中, 该基材层的厚度方向的折射率 n_z 是超过 1.505 的范围。

[0033] 项 16. 项 1-15 中任一项的电绝缘用双轴取向膜, 其中, 该基材层的厚度为 0.2 μm 以上且 5 μm 以下。

[0034] 项 17. 项 1-16 中任一项的电绝缘用双轴取向膜, 其中, 在该基材层的单面或两面具有涂层, 以涂层的重量为基准, 该涂层含有 1-50% 重量选自自由蜡、有机硅化合物、氟化合物组成的组中的至少 1 种。

[0035] 项 18. 项 17 的电绝缘用双轴取向膜, 其中, 该蜡为聚烯烃系蜡。

[0036] 项 19. 项 17 的电绝缘用双轴取向膜, 该取向膜在该涂层面上进一步具有金属层。

[0037] 项 20. 项 1-18 中任一项的电绝缘用双轴取向膜, 该双轴取向膜用于电机绝缘。

[0038] 项 21. 项 1-19 中任一项的电绝缘用双轴取向膜, 该双轴取向膜用于膜电容器。

[0039] 本发明也包含使用本发明的电绝缘用双轴取向聚酯膜而成的膜电容器。

[0040] 本发明发现, 在使用亚烷基双酰胺型受阻酚作为稳定剂时, 在膜的成膜工序或母料粒料制作工序中, 稳定剂难以升华, 可以抑制模头污染或升华物的析出, 另外, 稳定剂的有效量提高, 可获得比以往更为优异的耐电压特性, 并且即使与树脂化学键合时树脂也不会变脆, 因此膜的成膜性稳定, 从而完成了本发明。

[0041] 根据本发明, 本发明的电绝缘用双轴取向膜与以往的绝缘膜相比, 具有极高的耐电压特性, 并且膜的成膜性也优异, 其工业价值极高。

具体实施方式

[0042] 以下详细说明本发明。

[0043] 本发明的电绝缘用双轴取向膜是含有以结晶性热塑性树脂为主要成分的基材层的至少一层膜, 以该基材层的重量为基准, 该基材层含有 0.001% 重量以上且 3% 重量以下的酚系稳定剂, 该酚系稳定剂为亚烷基双酰胺型受阻酚。

[0044] < 结晶性热塑性树脂 >

[0045] 本发明中的结晶性热塑性树脂只要是通常使用的结晶性热塑性树脂即可, 没有限定, 例如优选为选自自由作为电绝缘用膜使用的聚酯、聚烯烃、聚苯乙烯、聚苯硫醚和聚苯醚组成的组中的至少 1 种。这些结晶性热塑性树脂中特别优选聚酯。这些结晶性热塑性树脂可以只使用 1 种也可以将 2 种以上组合使用, 例如可优选例举聚酯与聚烯烃的组合、聚酯与聚苯乙烯的组合。

[0046] (聚酯)

[0047] 本发明中的聚酯是二醇或其衍生物与二羧酸或其衍生物缩聚得到的聚合物。所述二羧酸成分例如可举出：对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、4,4'-二苯基二甲酸、己二酸和癸二酸。二醇成分例如可举出：乙二醇、1,4-丁烷二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,6-己烷二醇。这些二羧酸成分与二醇成分缩聚得到的聚酯中，优选聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯，从高温下的耐电压特性的观点考虑，特别优选聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯。

[0048] 本发明中的聚酯可以是单独的，也可以是与其它聚酯的共聚物、与2种以上聚酯的混合物的任意形式。以聚酯的重复单元的摩尔数为基准，共聚物或混合物中的其它成分优选为10%摩尔以下，进一步优选为5%摩尔以下。聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯中的共聚成分可举出：乙二醇、新戊二醇、聚亚烷基二醇等二醇成分，己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、间苯二甲酸-5-磺酸钠等的二羧酸成分。

[0049] 本发明中的聚酯可按照以往公知的方法、例如按照以下方法制造：使二羧酸和二醇、以及根据需要的共聚成分进行酯化反应，接着，使所得反应产物进行缩聚反应，制成聚酯。还可以按照以下的方法制造：使这些原料单体的衍生物进行酯交换反应，接着，使所得反应产物进行缩聚反应，制成聚酯。

[0050] 本发明的膜使用聚酯时，其制造时的催化剂优选使用钛化合物，通过与本发明的受阻酚系稳定剂的协同效果，可以使耐电压特性进一步提高。钛化合物优选为可溶于聚酯的钛化合物。这里，可溶于聚酯的钛化合物是指有机钛化合物，具体可举出：钛酸四乙酯、钛酸四丙酯、钛酸四丁酯、钛酸四苯酯或它们的部分水解物，以草酸钛铵、草酸钛钾和三乙酰丙酮钛为例的化合物，以及上述钛化合物与偏苯三酸酐等芳族多元羧酸或其酐反应得到的产物。其中，优选钛酸四丁酯和偏苯三酸钛。偏苯三酸钛是通过偏苯三酸酐与钛酸四丁酯反应得到的化合物。

[0051] 所述钛化合物在酯交换法中可以在酯交换反应开始前添加，也可以在酯交换反应中、酯交换反应结束后、缩聚反应即将进行之前添加。酯化法中，可以在酯化反应结束后添加，也可以在缩聚反应即将进行之前添加。

[0052] 以聚酯的重量为基准，聚酯中所含的钛化合物的含量以钛元素换算计优选为5-20 ppm的范围，进一步优选7-18 ppm，特别优选8-17 ppm。若钛化合物量低于下限值，则聚酯制造时的生产可能延迟。另一方面，若超过上限值则所得聚酯的耐热稳定性变差，还可能由钛化合物的析出物导致耐电压特性降低。

[0053] 通常作为聚酯的聚合催化剂使用的锑化合物容易形成析出物、另外，所使用的催化剂量也多，因此来自锑化合物的析出物可能是使耐电压特性降低的原因。另一方面，使用钛化合物时，在可维持聚合反应的范围可以使催化剂量为微量，阻碍耐电压特性的因素——析出物可以减少，因此，在制成膜时表现出优异的耐电压特性。作为钛化合物通过使用可溶于聚酯的钛化合物，析出物进一步减少，耐电压特性进一步提高。

[0054] 因此，结晶性热塑性树脂为聚酯时，可以与钛化合物一起结合使用除钛化合物以外的催化剂化合物、例如锑化合物、锆化合物等作为催化剂，结合使用时，优选除钛化合物以外的催化剂化合物的使用量少。除钛化合物以外的催化剂化合物的使用量多时，容易产生来自催化剂的析出物，结果，膜的耐电压特性有时降低。应予说明，认为析出物导致耐电压特性降低的机理是由于产生的析出物引起电解集中。结合使用除钛化合物以外的催化剂

时,以聚酯的重量为基准,其含量为 5 ppm 以下,特别优选实质上不含有。

[0055] 聚酯的特性粘度是在邻氯苯酚中、在 35℃下优选为 0.40 dl/g 以上,进一步优选 0.40-0.80 dl/g。聚酯的特性粘度低于 0.4 dl/g 时,存在膜的成膜时断裂多发,成型加工后的产品强度不足的情况。另一方面,聚酯的特性粘度超过 0.8 dl/g 时,存在聚合时的生产性降低的情况。

[0056] (聚烯烃)

[0057] 本发明中使用的聚烯烃可例举:聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯,其中优选聚丙烯、聚甲基戊烯。

[0058] 聚丙烯可举出含有丙烯单元作为主要成分的丙烯系树脂,例如可例举:聚丙烯、丙烯-乙烯共聚物、丙烯-(甲基)丙烯酸共聚物。

[0059] 聚甲基戊烯是指结晶性聚 4-甲基-1-戊烯,可举出:4-甲基-1-戊烯的均聚物或 4-甲基-1-戊烯与除乙烯或者 4-甲基-1-戊烯以外的 α -烯烃的结晶性共聚物。作为与 4-甲基-1-戊烯共聚的除乙烯或者 4-甲基-1-戊烯以外的 α -烯烃,例如可举出:丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十四碳烯、1-十八碳烯等碳原子数 3-20 的 α -烯烃。

[0060] (聚苯乙烯)

[0061] 聚苯乙烯可举出含有苯乙烯或聚(烷基苯乙烯)等苯乙烯衍生物等的均聚物或共聚物。无规立构聚苯乙烯、间规聚苯乙烯、等规聚苯乙烯等各种聚苯乙烯均可使用,其中,从耐热性的观点考虑,特别优选间规聚苯乙烯。

[0062] 本发明中的间规聚苯乙烯是立体化学结构具有间规结构的聚苯乙烯,以具有间规结构的聚苯乙烯系聚合物的总称的形式来使用。通常,立构规整度通过利用碳同位素的核磁共振法(^{13}C -NMR法)测定,可以通过连续的多个构成单元的存在比例、例如 2 个时为二单元组、3 个时为三单元组、5 个时为五单元组等来表示。本发明的间规聚苯乙烯是具有 75% 以上、优选 85% 以上二单元组,30% 以上、优选 50% 以上五单元组的立构规整度的聚苯乙烯。

[0063] 所述间规聚苯乙烯可举出:具有间规结构的聚苯乙烯、聚(烷基苯乙烯)、聚(卤化苯乙烯)、聚(烷氧基苯乙烯)、聚(苯基苯乙烯)、聚(乙烯基苯乙烯)、聚(乙烯基萘)或它们的苯环的一部分被氢化的聚合物或它们的混合物、或含有这些结构单元的共聚物。

[0064] 聚(烷基苯乙烯)可例举:聚(甲基苯乙烯)、聚(乙基苯乙烯)、聚(丙基苯乙烯)、聚(丁基苯乙烯)。

[0065] 聚(卤化苯乙烯)可例举:聚(氯苯乙烯)、聚(溴苯乙烯)、聚(氟苯乙烯)。

[0066] 聚(烷氧基苯乙烯)可例举:聚(甲氧基苯乙烯)、聚(乙氧基苯乙烯)。

[0067] 其中,优选例举具有间规结构的聚苯乙烯、聚(对甲基苯乙烯)、聚(间甲基苯乙烯)或聚(对叔丁基苯乙烯)。

[0068] 以全部重复单元为基准,共聚间规聚苯乙烯的共聚成分优选为 0.1% 摩尔以上 10% 摩尔以下。共聚成分的下限值更优选为 1% 摩尔,进一步优选 3% 摩尔,特别优选 5% 摩尔。

[0069] (聚苯硫醚)

[0070] 聚苯硫醚例如可举出:聚苯硫醚、聚苯硫醚酮、聚联苯硫醚(ポリビフェニレンスルフィド)、聚苯硫醚砜等。

[0071] (聚苯醚)

[0072] 聚苯醚例如可举出:聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-乙

基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二乙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-乙基-6-正丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2,6-二正丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-正丁基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-乙基-6-异丙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-羟基乙基-1,4-亚苯基)醚、聚(2-甲基-6-氯乙基-1,4-亚苯基)醚等。其中,特别优选聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基)醚。聚苯醚共聚物优选为以亚苯基醚结构为主要成分的共聚物,可举出:2,6-二甲基苯酚与2,3,6-三甲基苯酚的共聚物、2,6-二甲基苯酚与邻甲酚的共聚物、2,6-二甲基苯酚与2,6-二苯基苯酚、或者2,6-二甲基苯酚与2,3,6-三甲基苯酚和邻甲酚的共聚物等。

[0073] (两种以上的组合)

[0074] 这些结晶性热塑性树脂可以不只是1种,可将2种以上组合使用,例如可优选例举聚酯与聚烯烃的组合、聚酯与聚苯乙烯的组合。这些组合中,优选聚酯和聚苯乙烯的结合使用,特别优选聚萘二甲酸乙二醇酯与间规聚苯乙烯的结合使用。

[0075] 使用聚酯作为主要的树脂时,通过进一步将这些树脂结合使用,可以使膜的介质损耗角正切($\tan \delta$)提高,在电绝缘中使用时可以使聚酯树脂的自发热更为降低。

[0076] 另外,使用聚酯作为主要的结晶性热塑性树脂时,可以进一步将聚烯烃或聚苯乙烯与聚苯醚结合使用。通过结合使用聚苯醚,可以使耐电压特性、介质损耗角正切进一步提高,耐热性、特别是玻璃化转变温度提高。

[0077] 使用含有这些中的2种以上的树脂的组合物作为结晶性热塑性树脂时,以结晶性热塑性树脂的总量为100%重量,优选(i)聚酯的含量为50%重量以上且100%重量以下,进一步优选60%重量以上且95%重量以下,特别优选70%重量以上且90%重量以下。

[0078] 结晶性热塑性树脂为2种以上的组合时,为了提高这些树脂之间的相容性,可以进一步使用相容剂。

[0079] <酚系稳定剂>

[0080] 本发明的电绝缘用双轴取向膜是在基材层中含有亚烷基双酰胺型受阻酚作为酚系稳定剂,且以基材层的重量为基准,其含量为0.001%重量以上且3%重量以下。通过使用亚烷基双酰胺型受阻酚作为稳定剂,在膜的成膜工序或母料粒料制作工序中,稳定剂难以升华,可以抑制模头污染或升华物的析出。同时,通过使用本发明的稳定剂,膜中的稳定剂的有效量提高,可得到比以往进一步优异的耐电压特性。并且即使稳定剂与树脂化学键合,所得树脂也不会变脆,因此膜的成膜性稳定。特别是在聚酯中使用该稳定剂,这是以往所未知的,在聚酯中使用该稳定剂时,即使在膜的成膜工序或母料粒料制作工序中添加稳定剂,稳定剂与树脂容易化学键合、稳定剂本身难以升华,与此同时,模头污染或升华物的析出的抑制、以及膜中的稳定剂的有效量增加,由此使得耐电压特性比以往进一步提高。

[0081] 亚烷基双酰胺型的受阻酚优选具有碳原子数2-10的亚烷基链,特别是六亚甲基双酰胺型的受阻酚通常容易获得。还可经由酰胺键在两个末端具有受阻酚,具体的受阻酚化合物可举出:N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]。

[0082] 另一方面,常作为受阻酚系稳定剂使用的季戊四醇型的酚系稳定剂等,在膜的成膜工序或母料粒料的制作工序中难以与树脂发生化学键合,例如为了与聚酯树脂反应而大多在树脂聚合时添加。但是稳定剂以交联剂的形式与树脂结合,所得树脂的熔融粘度高,但是难以获得充分的聚合度,因此树脂容易变脆,在膜的成膜时,用夹具夹持的边缘部分发生折断等,膜的成膜性容易降低。还如上所述,在膜的成膜工序或母料粒料制作工序中添加与树

脂的反应性低的受阻酚系稳定剂时,成膜时稳定剂的一部分升华,发生模头污染或升华物在膜表面析出等,稳定剂的有效量相对于添加量可能减少。

[0083] 亚烷基双酰胺型的受阻酚中,优选使用 130℃ 以上且 200℃ 以下的熔点的受阻酚化合物,进一步优选 150℃ 以上且 170℃ 以下。熔点低于下限值时,则膜的成膜时升华物可能增加。另一方面,在所述受阻酚化合物的结构上,熔点的上限值本身就受到限制。

[0084] 亚烷基双酰胺型受阻酚的蒸气压优选在 20℃ 下为 $1 \times 10E-10$ Pa 以下,进一步优选 $1 \times 10E-11$ Pa 以下,特别优选 $5 \times 10E-12$ Pa 以下。若蒸气压超过上限值,则在膜的成膜工序或母料粒料制作工序中,稳定剂的升华量增多,会污染工序内的排气工序,因此存在作业效率降低,模头污染或膜表面的析出增加的情况。另外,排气能力降低导致稳定剂的分散可能不充分。

[0085] 所述酚系稳定剂的含量优选 0.01% 重量以上且 2% 重量以下,更优选 0.1% 重量以上且 2% 重量以下,进一步优选 0.3% 重量以上且 1.5% 重量以下,特别优选 0.5% 重量以上且 1.0% 重量以下。酚系稳定剂的含量低于下限值时,无法得到足够的耐电压特性。酚系稳定剂的含量超过上限值时,并无望获得与增量相对应的耐电压特性的提高,除此之外还可能由于与树脂的未反应物导致模头污染或升华物在膜表面析出。

[0086] < 颗粒 >

[0087] (球状交联高分子树脂颗粒 (A))

[0088] 本发明的电绝缘用双轴取向膜优选以基材层的重量为基准,在基材层中含有 0.01% 重量以上且 1.5% 重量以下的平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以上且 $3.0 \mu\text{m}$ 以下的球状交联高分子树脂颗粒 (A)。通过在膜中含有所述颗粒,不会由于本发明的亚烷基双酰胺型受阻酚的添加而使高耐电压特性降低,可以对膜赋予滑动性和卷取性。另一方面,不具有球状交联高分子树脂颗粒 (A) 时,膜的滑动性或卷取性可能不足。另外,使用其它颗粒代替球状交联高分子树脂颗粒 (A) 时,虽然滑动性、卷取性提高,但是存在亚烷基双酰胺型受阻酚的添加导致高耐电压特性受损的情况。

[0089] 球状交联高分子树脂颗粒 (A) 的平均粒径优选 $0.5 \mu\text{m}$ 以上且 $2.0 \mu\text{m}$ 以下,进一步优选 $0.8 \mu\text{m}$ 以上且 $1.6 \mu\text{m}$ 以下。若球状交联高分子树脂颗粒 (A) 的平均粒径低于下限值,则膜的滑动性或卷取性可能不足。球状交联高分子树脂颗粒 (A) 的平均粒径超过上限值时,耐电压特性可能降低。特别是在膜电容器用途中,由于占空系数的增大或绝缘缺陷的增加,容易使绝缘击穿电压降低。应予说明,如测定方法中所述,本发明的平均粒径通过使用扫描式电子显微镜来测定膜中的颗粒的方法求出。

[0090] 球状交联高分子树脂颗粒 (A) 的含量优选为 0.1% 重量以上且 1.5% 重量以下,进一步优选 0.2% 重量以上且 1.0% 重量以下。若球状交联高分子树脂颗粒 (A) 的含量低于下限值,则膜的滑动性或卷取性可能变差。另外,球状交联高分子树脂颗粒 (A) 的含量超过上限值时,则膜表面可能变粗糙,耐崩裂性(耐削れ性)可能变差,耐电压特性可能降低。特别是在膜电容器用途中,由于占空系数的增大或绝缘缺陷的增加使绝缘击穿电压容易降低。

[0091] 本发明的球状交联高分子树脂颗粒 (A) 的形状优选为实质上的球状或圆球状,具体来说,表示球状程度的粒径比优选为 1.0 以上且 1.3 以下。这里,粒径比由球状交联高分子树脂颗粒的长径平均值 (D1) 与短径平均值 (Ds) 之比表示,以粒径比 D1/Ds 表示。如测定方法中所述,它们的长径平均值 (D1)、短径平均值 (Ds) 是根据使用扫描式电子显微镜测

定膜中的颗粒的方法求出的。

[0092] 球状交联高分子树脂颗粒 (A) 的粒径比进一步优选 1.0 以上且 1.2 以下, 特别优选 1.0 以上且 1.1 以下。若粒径比增大则颗粒形状不是球状, 因此, 在颗粒的周围容易出现空隙, 容易产生绝缘缺陷, 容易使耐电压特性降低。

[0093] 优选球状交联高分子树脂颗粒 (A) 的粒径分布狭窄, 相对标准偏差优选为 0.5 以下, 更优选 0.4 以下, 进一步优选 0.3 以下, 特别优选 0.2 以下。若相对标准偏差小、粒径分布狭窄, 则膜表面的大突起的高度均匀, 绝缘缺陷减少, 可以使耐电压特性更为提高。

[0094] 优选球状交联高分子树脂颗粒 (A) 的表面用硅烷偶联剂进行表面处理。通过用硅烷偶联剂进行表面处理, 则可以使耐电压特性进一步提高。

[0095] 表面处理中使用的硅烷偶联剂可举出: 具有不饱和键的乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷等; 作为氨基系硅烷的 N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷等; 作为环氧系硅烷的 β-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷等; 作为甲基丙烯酸酯系硅烷的 γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等; 还可进一步举出 γ-巯基丙基三甲氧基硅烷、γ-氯丙基三甲氧基硅烷等。

[0096] 其中, 从处理的容易程度、添加时难以附着颜色的程度等的观点考虑, 优选含有环氧系硅烷的硅烷偶联剂。利用硅烷偶联剂的表面处理可采用公知方法, 可举出: 用分散有硅烷偶联剂的水或有机溶剂将颗粒制成浆, 加热处理后分离颗粒并干燥, 根据需要实施热处理的方法。

[0097] 球状交联高分子树脂颗粒 (A) 可例举: 硅树脂颗粒、聚丙烯酸树脂颗粒、聚苯乙烯树脂颗粒、丙烯酸-苯乙烯共聚物树脂颗粒, 特别优选硅树脂颗粒。

[0098] 硅树脂颗粒优选为以硅树脂量为基准、下式 (I) 所示的结合单元为 80% 重量以上的硅树脂的颗粒。

[0099] [化 1]

[0100] $\text{RSiO}_{3/2}$ (I)

[0101] (式中, R 为选自由碳原子数为 1 以上且 6 以下的烷基、以及苯基组成的组中的至少 1 种)。

[0102] 对于上式 (I) 中的 R, 其作为烷基可举出: 甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基, 可以使用其中的一种或多种。其中, 从合成容易程度等观点考虑, 特别优选 R 为甲基的硅树脂 (聚甲基硅倍半氧烷) 颗粒。

[0103] 硅树脂颗粒可按照公知的制造方法、例如将有机三烷氧基硅烷水解、缩合的方法 (日本特公昭 40-14917 号公报、日本特公平 2-22767 号公报等)、以甲基三氯硅烷为起始原料的聚甲基硅倍半氧烷颗粒的制造方法 (比利时专利 572412 号等) 等来制造。本发明中的硅树脂颗粒通过在表面活性剂的存在下聚合, 可以得到粗大突起少的颗粒, 因此优选。表面活性剂没有特别限定, 可优选例举: 聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、烷基苯磺酸盐。

[0104] 本发明中,通过使用球状交联高分子树脂颗粒(A)、特别是用硅烷偶联剂进行了表面处理的硅树脂颗粒,在不会使本发明的亚烷基双酰胺型受阻酚的添加带来的高耐电压特性降低的情况下,可以对膜赋予滑动性、卷取性,其机理尚未清楚,认为可能是由于球状形状使得颗粒周围难以产生成为绝缘缺陷的原因的空隙,另外,硅烷偶联剂及附于颗粒,由此使颗粒与树脂的亲水性提高,在拉伸时可以抑制成为绝缘缺陷原因的空隙的发生。并且,除了使用硅树脂颗粒带来的与膜的亲水性之外,例如在电容器制作工序中,硅树脂颗粒对于压制容易变形,可抑制压制引起的空隙的产生,成为绝缘缺陷的原因的粗大颗粒减少,这些也可作为原因考虑。

[0105] (惰性颗粒(B))

[0106] 本发明的电绝缘用双轴取向膜中,除球状交联高分子树脂颗粒(A)之外,还优选以基材层的重量为基准,在基材层中含有0.05%重量以上且2.0%重量以下的平均粒径为0.01 μm 以上且低于0.5 μm 、且比球状交联高分子树脂颗粒(A)的平均粒径小0.4 μm 以上的惰性颗粒(B)。除球状交联高分子树脂颗粒(A)之外,通过进一步含有小尺寸的惰性颗粒(B),在不会使本发明的亚烷基双酰胺型受阻酚的添加带来的高耐电压特性降低的情况下,可以更高效率地对膜赋予滑动性和卷取性,可以使耐崩裂性进一步良好。

[0107] 惰性颗粒(B)的平均粒径优选比球状交联高分子树脂颗粒(A)的平均粒径小,其差优选为0.4 μm 以上。其差进一步优选为0.5 μm 以上,特别优选0.7 μm 以上。球状交联高分子树脂颗粒(A)与惰性颗粒(B)的平均粒径差即使大也优选为2.5 μm 以下,更优选2.0 μm 以下,进一步优选1.5 μm 以下,特别优选1.0 μm 以下。

[0108] 通过使球状交联高分子树脂颗粒(A)和惰性颗粒(B)的平均粒径差在上述范围,可以更高效率地使滑动性、卷取性提高,可以使耐崩裂性进一步良好。

[0109] 惰性颗粒(B)的平均粒径优选为0.01 μm 以上且低于0.5 μm ,进一步优选0.1 μm 以上且0.4 μm 以下。若惰性颗粒(B)的平均粒径低于下限值,则不能充分表现滑动性、卷取性的提高效果。另外,惰性颗粒(B)的平均粒径超过上限值时,可能无法充分表现耐崩裂性效果,另外耐电压特性也可能降低。应予说明,如测定方法中所述,本发明的平均粒径是根据使用扫描式电子显微镜测定膜中的颗粒的方法求得的。

[0110] 以基材层的重量为基准,惰性颗粒(B)的含量优选为0.05%重量以上且2.0%重量以下,进一步优选0.1%重量以上且0.6%重量以下,特别优选0.2%重量以上且0.4%重量以下。若惰性颗粒(B)的含量低于下限值,则可能无法充分表现膜的滑动性、卷取性的提高效果。惰性颗粒(B)的含量超过上限值时,膜表面可能变粗糙,耐崩裂性可能变差,耐电压特性可能降低。

[0111] 作为惰性颗粒(B)的种类,最优选使用球状交联高分子树脂颗粒(B1)。这种情况下,对于球状交联高分子树脂颗粒(B1)的种类、粒径比、相对标准偏差、颗粒的表面处理,优选在球状交联高分子树脂颗粒(A)的优选范围内也适用于球状交联高分子树脂颗粒(B1)。

[0112] 从可以赋予与球状交联高分子树脂颗粒(A)不同的功能的观点考虑,惰性颗粒(B)的种类可以是与球状交联高分子树脂颗粒(A)不同的种类的颗粒。例如可举出:(1)二氧化硅(包含水合物、硅砂、石英等);(2)各种晶形的氧化铝;(3)含有30%重量以上 SiO_2 成分的硅酸盐(例如非晶或结晶的粘度矿物(粘度矿物)、铝硅酸盐(包含烧成物、水合物)、

纤蛇纹石、锆石、飘尘等)；(4)Mg、Zn、Zr 和 Ti 的氧化物；(5)Ca 和 Ba 的硫酸盐；(6)Li、Ba 和 Ca 的磷酸盐（包含一氢盐、二氢盐）；(7)Li、Na 和 K 的苯甲酸盐；(8)Ca、Ba、Zn 和 Mn 的对苯二甲酸盐；(9)Mg、Ca、Ba、Zn、Cd、Pb、Sr、Mn、Fe、Co 和 Ni 的钛酸盐；(10)Ba 和 Pb 的铬酸盐；(11)碳（例如炭黑、石墨等）；(12)玻璃（例如玻璃粉、玻璃珠等）；(13)Ca 和 Mg 的碳酸盐；(14)萤石；(15)尖晶石型氧化物等，在与球状交联高分子树脂颗粒(A)不同的颗粒中，从可获得良好的滑动性、耐崩裂性考虑，优选碳酸钙颗粒，球状二氧化硅颗粒。

[0113] 在膜中含有本发明中使用的各种颗粒的方法并没有特别限定，例如可举出在树脂聚合的任意过程中添加或析出的方法、在熔融挤出的任意过程中添加的方法，为了有效地分散，也可以使用分散剂、表面活性剂等。

[0114] < 富勒烯类 >

[0115] 本发明的电绝缘用双轴取向膜中，以基材层的重量为基准，基材层可以以 0.01% 重量以上且 1% 重量以下的范围含有富勒烯类。本发明的膜中，通过与本发明的酚系稳定剂一起结合使用富勒烯类，可以进一步提高耐电压特性，并且拉伸性提高。

[0116] 所述富勒烯类可举出：富勒烯、富勒烯衍生物以及它们的混合物。富勒烯是球状或椭圆状的碳分子，只要满足本发明的目的即可，没有限定，可举出： C_{60} 、 C_{70} 、 C_{74} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{86} 、 C_{88} 、 C_{90} 、 C_{92} 、 C_{94} 、 C_{96} 、 C_{98} 、 C_{100} 以及这些化合物的二聚体和三聚体等。

[0117] 本发明中，上述富勒烯中优选自由 C_{60} 、 C_{70} 和它们的二聚体以及三聚体组成的组中的至少一种。 C_{60} 、 C_{70} 容易工业性获得，另外对树脂的分散性优异，因此特别优选。这些富勒烯可以将 2 种以上结合使用，结合使用多种时，优选结合使用 C_{60} 、 C_{70} 。

[0118] 本发明的富勒烯衍生物是指：在构成富勒烯的至少一个碳上键合有形成有机化合物的一部分的原子基团、或含无机元素的原子基团而成的化合物，只要不妨碍膜的成膜性，可以与富勒烯同样地使用，这样可能会使富勒烯的分散性提高。富勒烯衍生物例如可举出：氢化富勒烯、氧化富勒烯、羟基化富勒烯、卤（F、Cl、Br、I）化富勒烯等。富勒烯衍生物可以含有羧基、烷基、氨基等取代基。

[0119] 本发明的膜在基材层中含有富勒烯类时，以基材层的重量为基准，其含量的下限值优选为 0.01% 重量，进一步优选 0.05% 重量。若富勒烯类的含量低于下限值，则可能不会充分表现自由基捕获效果。

[0120] 另一方面，使用富勒烯类时，其含量限制于 1% 重量以下的范围。若富勒烯类的含量超过上限值，则绝缘击穿电压特性可能降低。

[0121] < 其它添加剂 >

[0122] 本发明的电绝缘用双轴取向膜可以进一步少量添加选自由硫系稳定剂、磷系稳定剂组成的组中的至少一种。通过将上述稳定剂与本发明的酚系稳定剂结合使用，也可以提高耐电压特性。

[0123] 所述硫系稳定剂可例举硫醚系化合物，具体可举出四酯型高分子量的硫醚化合物等。

[0124] 磷系稳定剂可举出：膦酸、磷酸盐/酯系化合物、亚磷酸盐/酯系化合物等，其中可使用各种亚磷酸盐/酯系化合物。

[0125] 这些硫系稳定剂、磷系稳定剂与酚系稳定剂结合使用时，可以进一步提高耐电压特性，但即使大量添加也不能表现与添加量相应的协同效果，因此，优选在尽量少量的范

围添加。以基材层的重量为基准,这些稳定剂的含量优选为 0.0001-1% 重量,进一步优选 0.0005-0.5% 重量。该稳定剂的含量低于下限值时,可能无法充分表现耐电压特性的协同效果。另一方面,即使以超过含量的上限值添加该稳定剂,不仅不能表现与添加量相应的协同效果,并且可能使结晶性热塑性树脂的耐热性等降低。

[0126] <耐电压特性>

[0127] 本发明的电绝缘用双轴取向膜的耐电压特性通过绝缘击穿电压评价。本发明的电绝缘用双轴取向膜在 25°C 下的绝缘击穿电压优选为 450 V/ μm 以上,更优选 460 V/ μm 以上,进一步优选 470 V/ μm 以上,特别优选 480 V/ μm 以上,最优选 500 V/ μm 以上。绝缘击穿电压低于下限值时,例如在电动汽车或混合动力汽车等的要求更高的耐电压特性的电绝缘材料中使用时,电特性可能不充分。另一方面,25°C 下的绝缘击穿电压高,则作为这些电绝缘材料使用时的可靠性也提高,优选,但其上限值受树脂材料本身的性质限制,通常为 700 V/ μm 以下。

[0128] 所述耐电压特性通过使用本发明的亚烷基双酰胺型受阻酚来实现。为了进一步赋予滑动性、卷取性而添加颗粒时,可通过使用本发明的球状交联高分子树脂颗粒(A)、进一步使用本发明的惰性颗粒(B)作为颗粒来实现。使用聚酯作为结晶性热塑性树脂时,通过使用钛化合物作为催化剂,可以进一步提高耐电压特性。为了进一步提高耐电压特性,可举出:将本发明的亚烷基双酰胺型受阻酚与富勒烯类结合使用。

[0129] 这里,如测定方法中所详述的,25°C 下的绝缘击穿电压是按照 JIS 规格 C2151 所述的平板电极法,使用东京精电(株)制造的装置名 ITS-6003、在直流电流、0.1 kV/s 的升压条件下测定得到的值。

[0130] 对于本发明的电绝缘用双轴取向膜,优选在 25°C、测定数 50 下的膜的绝缘击穿电压的平均值为 450 V/ μm 以上,且其标准偏差为 20 V/ μm 以下。对于绝缘击穿电压的偏差,更优选标准偏差为 18 V/ μm 以下,进一步优选 16 V/ μm 以下,特别优选 15 V/ μm 以下。

[0131] 在求算所述绝缘击穿电压的平均值和偏差时,测定所使用的一个样品的尺寸为 10 cm \times 10 cm,对膜纵向 8 个 \times 膜横向 8 个共计 64 个样品分别实施测定。在所得 64 个测定值中,减去最大的 7 个数据和最小的 7 个数据,根据 50 个测定值求出平均值和偏差。应予说明,测定条件、装置如上述。

[0132] 在膜中大量含有酚系稳定剂时,与不含有该稳定剂的膜相比虽然绝缘击穿电压特性提高,但是绝缘击穿电压的偏差可能增大。若膜厚度变薄,则伴随着膜的绝缘击穿电压升高,绝缘击穿电压的偏差也容易增大。绝缘击穿电压的偏差大时,自绝缘击穿电压最低的部分发生绝缘击穿,即使绝缘击穿电压的平均值高也无法称其为高性能。

[0133] 因此,除了膜的绝缘击穿电压的平均值高之外,使其标准偏差非常小,由此作为膜电容器等电绝缘构件使用时,构件的可靠性才可提高。即,绝缘击穿电压的偏差越小则绝缘击穿电压的最小值的降低越受到抑制,绝缘击穿电压的平均值也升高。另一方面,绝缘击穿电压的偏差超过 20 V/ μm 时,自绝缘击穿电压最低的部分发生击穿,因此,即使绝缘击穿电压的平均值高也无法称其为高性能。具体来说,测定数 50 下的绝缘击穿电压的最小值优选超过 430 V/ μm ,进一步优选为 450 V/ μm 。

[0134] <基材层厚度方向的折射率 n_z >

[0135] 本发明中,作为提高绝缘击穿电压的平均值、同时减小其偏差的方法,可举出在基

材层中含有上述酚系稳定剂、且使基材层的厚度方向的折射率 n_z 在超过 1.505 的范围的方法。获得所述折射率特性的方法可举出：在膜的成膜工序中使用锁边（エッジピンニング）法作为静电施加方式的方法。

[0136] 通过使用锁边法代替以往的锁丝线（ワイヤピンニング）法作为静电施加方式，基材层的厚度方向的折射率升高，可以使绝缘击穿电压的平均值升高。

[0137] 另外，通过采用锁边法，即使将膜拉伸倍率提高至超过 3.0 倍的范围，也仍可较高地保持膜厚度方向的折射率，并且通过超过 3.0 倍的拉伸，可以使膜的均匀性提高，因此可以在绝缘击穿电压提高的同时减小绝缘击穿电压的偏差。

[0138] 通过提高基材层的厚度方向的折射率来使绝缘击穿电压提高，其理由尚未明确，推测是由于厚度方向的强度提高，因此难以发生由外部电荷导致的厚度方向的力学破坏。

[0139] 使用聚酯作为基材层的主要的结晶性热塑性树脂时，基材层的厚度方向的折射率 n_z 优选超过 1.505，进一步优选为 1.508 以上，特别优选 1.510 以上。优选基材层的厚度方向的折射率 n_z 在所述范围内越高越好，但采用聚酯时，在聚合物特性上该折射率 n_z 的上限值被限制为 1.550 以下，进一步为 1.520 以下，特别是 1.515 以下的范围。为了更加提高基材层的厚度方向的折射率 n_z ，不仅使用锁边法，还要进一步极力抑制拉伸，在折射率 n_z 超过上限值的范围内，即使可以提高绝缘击穿电压的平均值，其偏差也可能增大。

[0140] 在获得具有所述折射率特性和绝缘击穿电压特性的膜时，厚度方向的折射率特性的膜本身可通过以下的方法获得：使用锁丝线法作为静电施加方式，并降低之后的拉伸倍率。但是，采用锁丝线法时，为了获得超过 1.505 的厚度方向的折射率，以 3.0 倍以下的低拉伸倍率进行拉伸，因此膜难以均匀化，在高耐电压区域的情况下，绝缘击穿电压的偏差可能变大。与此相对，通过在基材层中含有酚系稳定剂作为必须成分、使用锁边法作为静电施加方式，即使提高膜的拉伸倍率，在较高地保持膜厚度方向的折射率的状态下仍可提高膜均匀性，可以使绝缘击穿电压的偏差更小。

[0141] <层叠构成>

[0142] （基材层）

[0143] 本发明的电绝缘用双轴取向膜是以结晶性热塑性树脂为主要成分、并含有包含亚烷基双酰胺型受阻酚的基材层的至少一层的膜。这里，“主要成分”是指以基材层重量为基准为 80% 重量以上，优选 85% 重量以上，更优选 90% 重量以上，进一步优选 95% 重量以上，特别优选 97% 重量以上，最优选 99% 重量以上。

[0144] 基材层中除了结晶性热塑性树脂、亚烷基双酰胺型受阻酚之外，可以进一步含有球状交联高分子树脂颗粒 (A)、惰性颗粒 (B)、富勒烯类、相容剂等。

[0145] 基材层的厚度优选为 0.1-20 μm ，更优选 0.2-15 μm ，进一步优选 0.5-15 μm 。若基材层的厚度低于下限值，则可能成膜困难，并且可能无法表现充分的耐电压特性。另一方面，若基材层的厚度超过上限值，则难以实现膜电容器或电机绝缘等的电绝缘部件的小型化。

[0146] 在膜电容器等中使用，优选基材层的厚度薄，优选为 0.2 μm 以上且 5 μm 以下。在厚度薄的用途中使用，除了绝缘击穿电压的平均值特性之外，通过进一步满足上述绝缘击穿电压的标准偏差，可以使其作为电绝缘用膜的可靠性进一步提高。

[0147] （涂层）

[0148] 本发明的电绝缘用双轴取向膜优选进一步在基材层的单面或两面具有涂层,以涂层的重量为基准,该涂层优选含有 1-50% 重量选自自由蜡、有机硅化合物、氟化合物组成的组中的至少一种。涂层通过含有这些化合物中的至少一种,与经由涂层层叠的金属层的粘接力减弱,在膜的缺陷部发生绝缘击穿、形成短路状态时,通过短路电流使其附近的金属层容易飞散,可获得比以往进一步优异的自恢复性 (self healing)。另一方面,涂层不含有这些化合物时,涂层不具备充分的剥离性,因此无法减弱与金属层的粘接力,在膜的缺陷部发生绝缘击穿、形成短路状态时,短路电流不容易使其附近的金属层飞散,可能无法显示充分的自恢复性。

[0149] (涂层的蜡)

[0150] 涂层的蜡可举出:烯烃系蜡、酯系蜡等,此外还可例举:巴西棕榈蜡、小烛树蜡、米糠蜡等天然蜡。聚烯烃系蜡的一个例子可举出:聚乙烯系蜡、聚丙烯系蜡。酯系蜡例如可举出:含有碳原子数 8 个以上的脂族一元羧酸和多元醇的酯系蜡,具体来说,可例举:失水山梨糖醇三硬脂酸酯、季戊四醇三山萘酸酯、甘油三棕榈酸酯、聚氧乙烯二硬脂酸酯。所述蜡中,从可获得更高的自恢复性考虑,优选使用聚烯烃系蜡。从在涂层中的良好的分散性的观点考虑,优选在乳液的状态下使用蜡。

[0151] (涂层的有机硅化合物)

[0152] 优选使用具有反应性基团的有机硅化合物作为涂层的有机硅化合物。使用不含有反应性基团的有机硅时,涂层可能剥落,当基材层为短路状态时,涂层剥落的部分的金属层无法容易地从基材层飞散,可能无法显示充分的自恢复性。

[0153] 具有反应性基团有机硅化合物优选使用具有与硅原子直接键合的反应性基团、并含有 1 种以上选自自由含氨基的有机基团、含环氧基的有机基团、含羧酸基的有机基团、硅烷醇基或由水解生成硅烷醇基的有机基团组成的组中的反应性基团。例如,该有机硅所具有反应基团中,作为含氨基的有机基团可例举:3-氨基丙基、3-氨基-2-甲基-丙基、2-氨基乙基等伯氨基烷基、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基、N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙基之类的具有伯和仲氨基的有机基团。

[0154] 作为含环氧基的有机基团可例举: γ -环氧丙氧基丙基、 β -环氧丙氧基乙基、 γ -环氧丙氧基- β -甲基-丙基之类的环氧丙氧基烷基,2-环氧丙氧基羰基-乙基、2-环氧丙氧基羰基-丙基之类的环氧丙氧基羰基烷基。

[0155] 通过水解生成硅烷醇基的有机基团可例举:甲氧基、乙氧基、丁氧基、2-乙基己氧基之类的烷氧基, β -甲氧基乙氧基、 β -乙氧基乙氧基、丁氧基- β -乙氧基之类的烷氧基- β -乙氧基,乙酰氧基、丙酰氧基等酰氧基,甲基氨基、乙基氨基、丁基氨基之类的 N-烷基氨基,二甲基氨基、二乙基氨基之类的 N,N-二烷基氨基,咪唑基、吡咯基之类的含氮的杂环基。

[0156] 有机硅化合物可以是具有种类不同的反应性基团的有机硅化合物的混合物。所述有机硅化合物优选分子量为 1000-500000。若低于 1000 则涂膜聚集力降低,可能容易发生涂层的剥落,若超过 500000 则粘性升高,可能难以处理。

[0157] (涂层的氟化合物)

[0158] 涂层的氟化合物可举出使用氟乙烯系单体而成的聚合物、使用氟化烷基(甲基)丙烯酸酯系单体而成的聚合物等。使用氟乙烯系单体而成的(共)聚合物可举出:四氟乙

烯、三氟乙烯、二氟乙烯、单氟乙烯、二氟二氯乙烯等的（共）聚合物。

[0159] （含量）

[0160] 以涂层的重量为基准,选自由蜡、有机硅化合物、氟化合物组成的组中的至少 1 种在涂层中的含量优选为 1-50% 重量。这些化合物的含量进一步优选为 10-50% 重量。含量低于下限值时,经由脱模层的基材层与金属层的粘接力高,在膜的缺陷部发生绝缘击穿、形成短路状态时,通过短路电流无法使其附近的金属层容易地飞散,可能无法获得充分的自恢复性。另一方面,该含量超过上限值时,涂层的脱模性过高,金属层容易剥离,卷绕等加工时金属层容易脱离,可能产生不良品。

[0161] （涂层的其它添加剂）

[0162] 涂层除此之外还可以含有表面活性剂、交联剂、润滑剂等。

[0163] 表面活性剂是为了提高水性涂液与基材层的浸润性、提高涂液的稳定性而使用的,例如可举出:聚氧乙烯脂肪酸酯、失水山梨糖醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、脂肪酸金属皂、烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基磺基琥珀酸盐等阴离子型、非离子型表面活性剂。以涂层的重量为基准,表面活性剂优选含有 1-60% 重量。

[0164] 另外,优选通过添加交联剂使涂层的聚集力提高。交联剂可例举:环氧化合物、噁唑啉化合物、三聚氰胺化合物、异氰酸酯化合物,还可以使用其它的偶联剂。以涂层的重量为基准,交联剂的添加量优选为 5-30% 重量。

[0165] 涂层的厚度按照干燥后的厚度计优选为 0.005-0.5 μm ,进一步优选 0.005-0.2 μm 。涂层的厚度低于下限值时,可能不能充分表现自恢复性。即使将涂层的厚度增厚至超过上限值的程度,也无法获得进一步的自恢复性。

[0166] （金属层）

[0167] 本发明的电绝缘用双轴取向膜可以在基材层的至少一个面上层叠金属层。对于金属层的材质没有特别限定,例如可举出:铝、锌、镍、铬、锡、铜及它们的合金。并且这些金属层可以有一些被氧化。另外,为了简便地形成金属层,优选金属层为通过蒸镀法形成的蒸镀型金属层。

[0168] 层叠金属层时,通过在本发明的涂层的面上设置金属层,使基材层与金属层具有适度的粘接力,在膜电容器制造中实施卷绕等加工时,不会发生金属层的剥离,另一方面,在膜的缺陷部发生绝缘击穿、形成短路状态时,可获得比以往进一步优异的自恢复性。另外,在本发明的电绝缘用双轴取向膜的两面设置金属层时,例如如双面蒸镀那样通过采用在两面同时设置金属层的方法,可以以较少的工序数设置金属层。

[0169] 〈酚系稳定剂的添加方法〉

[0170] 本发明的酚系稳定剂的添加方法可以是在树脂聚合时添加的方法、在膜的成膜工序或母料粒料制作工序中添加的方法的任意方法,优选在膜的成膜工序或母料粒料制作工序中添加的方法。本发明的亚烷基双酰胺型受阻酚是难以升华的稳定剂,具有即使在膜的成膜工序或母料粒料制作工序中添加也容易抑制模头污染、升华物的析出的特征。特别是对聚酯树脂使用时,在膜的成膜工序或母料粒料制作工序中,容易与聚酯化学键合,优选在膜的成膜工序或母料粒料制作工序中添加。

[0171] 本发明的亚烷基双酰胺型受阻酚即使在聚合时添加也容易抑制升华物的析出,在之后的膜的成膜工序中也容易抑制模头污染、升华物的析出。另一方面,对聚酯树脂使用本

发明的亚烷基双酰胺型受阻酚时,在聚合工序中容易与聚酯化学键合,因此,虽然不是如季戊四醇型受阻酚那样的交联性反应,但是仍可能对所得聚合物的聚合度有影响,有时会对膜的成膜性产生影响。

[0172] 以下对 1) 母料粒料制作工序中的添加方法、2) 膜的成膜工序中的添加方法进行详述。

[0173] 1) 的母料粒料制作工序中的添加方法可举出:使用双轴混炼机,将聚合的树脂片和酚系稳定剂预先熔融混炼,制作母料粒料的方法。所述方法可举出:在固体状的树脂中添加规定量的酚系稳定剂,将它们混合,然后用双轴混炼机熔融混炼的方法;使树脂熔融,然后添加规定量的酚系稳定剂,用双轴混炼机进行熔融混炼的方法等。这种情况下,酚系稳定剂可以直接添加,也可以预先制作母料聚合物,然后添加。所得母料粒料可以进一步在 2) 的膜的成膜工序中,以所需的比例与树脂片混合使用。母料聚合物中的酚系稳定剂浓度优选为 0.5-10% 重量。稳定剂的浓度低于下限值时,可能即使母料聚合物的配合量增加,也无效。另一方面,在该浓度超过上限值的范围内制造母料聚合物时,制造上较为困难。

[0174] 2) 的膜的成膜工序中的添加方法是以下的方法:将聚合的树脂片与酚系稳定剂的粉体预先混合,将所述混合物添加到用于膜的成膜的挤出机的原料加料口,在该挤出机中熔融混炼。这种情况下,酚系稳定剂与 1) 的方法同样,可以以粉体的状态使用,也可以按照 1) 的方法预先制作的母料聚合物的状态使用。

[0175] <膜的成膜方法>

[0176] 以下具体叙述获得本发明的双轴取向膜的方法,但并不限定为以下的例子。

[0177] (未拉伸膜的制作)

[0178] 通过上述任意的添加方法,将酚系稳定剂添加到结晶性热塑性树脂中,将膜原料供给至挤出机。用挤出机熔融混炼的熔融物由 T 模头挤出,用冷却鼓冷却固化为片形状。优选在由 T 模头挤出的片状成型物密合于冷却辊时施加静电,所述静电施加方法可列举丝线固定(ピンニングワイヤー)法、锁边法。

[0179] 本发明中,为获得膜厚度方向的折射率特性,优选使用锁边法。具体来说,可以列举对由模头挤出的片状成型物的两端部使用针状锁边装置的静电施加方式。也可以使用空气喷嘴、气室等方式、抽吸腔的方式代替针状锁边装置。作为使用针状锁边装置的静电施加方式的辅助作用,还可以组合空气喷嘴、气室等方式、抽吸腔的方式使用。

[0180] 使用锁边法,将片状成型物与表面温度调节至 40-90℃ 的冷却辊密合,使熔融状态的片状成型物冷却固化,由此得到未拉伸膜。通过采用锁边法,可以获得本发明的优选的方案——膜厚度方向的折射率、绝缘击穿电压的平均值、以及绝缘击穿电压的偏差满足要求的膜。

[0181] (拉伸工序)

[0182] 接着,将该未拉伸膜通过例如辊加热或红外线加热进行加热,然后沿纵向拉伸,得到纵向拉伸膜。所述纵向拉伸优选利用 2 个以上的辊的周速差进行。纵向拉伸温度优选为比树脂的玻璃化转变温度(Tg) 高的温度,进一步优选比 Tg 高 20-40℃ 的温度。纵向拉伸倍率可根据所使用的用途的要求进行调节,优选为 2.5 倍以上且 5.0 倍以下,进一步优选 3.0 倍以上且 4.5 倍以下。纵向拉伸倍率低于下限值时,膜的厚度不均匀变差,可能无法获得良好的膜。纵向拉伸倍率超过上限值时,成膜中容易发生断裂。

[0183] 特别是为了减小膜的绝缘击穿电压的偏差,优选在超过 3.0 倍的范围进行纵向拉伸,进一步优选在超过 3.0 倍且 5.0 倍以下的范围、特别优选超过 3.0 倍且 4.5 倍以下的范围进行纵向拉伸。

[0184] 接着,所得纵向拉伸膜进行横向拉伸,然后根据需要依次实施热定型、热弛豫(热弛缓)的处理,制成双轴取向膜,所述处理是一边将膜移动一边进行的。横向拉伸处理是自比树脂的玻璃化转变温度(T_g)高 20°C 以上的温度至比树脂的熔点(T_m)低 $(120-30)^{\circ}\text{C}$ 的温度下一边升温一边进行的。横向拉伸最高温度优选为比树脂的熔点低 $(100-40)^{\circ}\text{C}$ 的温度。若横向拉伸起始温度过低,则膜容易发生破裂。横向拉伸最高温度过低时,所得膜的热收缩率增大,另外,宽度方向的物性的均匀性容易降低。

[0185] 横向拉伸过程的升温可以是连续的也可以是分阶段(依次)的,通常是分阶段升温。例如可以将展幅机的横向拉伸区域沿着膜的移动方向分成多个区域,通过对各个区域流过规定温度的加热介质来进行升温。

[0186] 横向拉伸倍率可根据所使用的用途的要求进行调节,优选为 2.5 倍以上且 5.0 倍以下,进一步优选 3.0 倍以上且 4.5 倍以下的范围。横向拉伸倍率低于下限值时,膜厚度的不均匀变差,可能无法获得良好的膜。横向拉伸倍率超过上限值时,成膜中容易发生断裂。

[0187] 特别是为了减小膜的绝缘击穿电压的偏差,优选在超过 3.0 倍的范围进行横向拉伸,进一步优选在超过 3.0 倍且 5.0 倍以下的范围、特别优选在超过 3.0 倍且 4.5 倍以下的范围进行横向拉伸。

[0188] (热处理)

[0189] 进行了双轴拉伸的膜可在之后根据需要实施热定型处理。通过实施热定型处理,可以提高所得膜在高温条件下的尺寸稳定性。

[0190] 本发明的双轴取向膜为聚萘二甲酸乙二醇酯膜时, 200°C 下的热收缩率优选为 $-3 \sim 3\%$,进一步优选 $-2 \sim 2\%$,特别优选 $-1 \sim 1\%$ 。 200°C 下的热收缩率未满足上述范围时,在对该膜蒸镀金属膜、制造层叠膜、制成膜电容器时,在对电容器实施热处理时可能发生变形,或者自恢复性可能降低。为了使 200°C 下的热收缩率在上述范围内,优选使热定型处理在 $(T_m-100^{\circ}\text{C})$ 以上、进一步优选在 $(T_m-70)^{\circ}\text{C}$ 至 $(T_m-40)^{\circ}\text{C}$ 的范围进行。

[0191] 为了抑制热收缩,本发明的双轴取向膜可以进一步在线下工序中实施退火处理。例如采用聚萘二甲酸乙二醇酯膜时,可举出以下的方法:在 $150-220^{\circ}\text{C}$ 下进行 1-60 秒热处理,然后在 $50-80^{\circ}\text{C}$ 的温度气氛下缓慢冷却。

[0192] (涂层的形成)

[0193] 设置涂层时,可举出在膜拉伸工序中进行涂布的方法。该种情况下,涂液优选以水性涂液的形式使用。水性涂液的固形物浓度通常为 20% 重量以下,优选 1-10% 重量。这里,本发明的水性包含水溶液、水分散液或乳化液等状态。

[0194] 水性涂液对膜的涂布可在任意阶段实施,优选在膜的制造过程中实施,进一步优选在取向结晶完成之前的膜上涂布。这里,结晶取向完成之前的膜包含未拉伸膜、将未拉伸膜沿纵向或横向的任意一方取向得到的单轴取向膜、以及进一步沿纵向和横向两个方向进行低倍率拉伸取向得到的膜(最终沿纵向或横向再拉伸、使取向结晶完成之前的双轴拉伸膜)等。其中,优选将涂层用的水性涂液涂布在未拉伸膜或沿一个方向取向的单轴拉伸膜上,以该状态实施纵向拉伸和/或横向拉伸、以及热定型。

[0195] 在膜上涂布水性涂液时,为了提高涂布性而进行的预处理可以是对膜表面实施电晕表面处理、火焰处理、等离子体处理等物理处理,或者与涂层组合物一起结合使用对其为化学惰性的表面活性剂。

[0196] 涂布方法可以采用公知的任意的施涂方法。例如可以将辊涂法、凹版涂布法、辊刷(ロールブラッシュ)法、喷涂法、气刀涂布法、浸渍法、幕涂法等单独或组合使用。

[0197] 本发明的涂层可以在膜双轴拉伸工序之后、通过另外的工序进行施加。

[0198] <用途>

[0199] 本发明的双轴取向膜具有优异的耐电压特性,因此适合作为电绝缘用膜使用,具体来说可作为膜电容器、楔材料或槽材料等的电机绝缘构件、柔性印刷电路基板、扁平电缆、太阳能电池等的电绝缘用途的基材膜来使用。

[0200] 这些电绝缘用途中,例如膜电容器可通过在本发明的双轴取向膜的单面或两面层叠金属层,将所得层叠膜卷绕或层叠而获得。

[0201] 柔性印刷电路基板可以通过在本发明的双轴取向膜的至少一个面上层叠由铜箔或导电糊制成的金属层,在金属层上形成细微的电路图案来获得。

[0202] 楔材料或槽材料等的电机绝缘构件可通过使用带 R 的冲将本发明的双轴取向膜进行变形加工来获得。

[0203] 在基材层上层叠涂层、金属层所得的膜,其自恢复特性优异,因此特别适合用于膜电容器等的电绝缘用途。

[0204] 使用锁边法得到的、具有本发明的膜厚度方向的折射率特性的膜可发挥对于较薄的膜、即使在高耐电压下也可以减小绝缘击穿电压的偏差的效果,因此特别适合作为要求绝缘用膜的薄化的膜电容器的绝缘膜。

[0205] 使用聚酯作为热塑性树脂时,通过进一步掺混聚烯烃、聚苯乙烯等,除本发明的耐电压特性、膜的成膜性之外,自身发热抑制更为优异,因此特别适合作为要求高温下的自身发热抑制的膜电容器的绝缘膜使用。

实施例

[0206] 以下通过实施例详述本发明,但本发明并不受这些实施例的限定。应予说明,各特性值按以下方法测定。如无特别说明,实施例中的“份”和“%”分别指“重量份”和“%重量”。

[0207] (1) 酚系稳定剂的含量

[0208] 将 20 mg 基材层溶解于氘代三氟乙酸:氘代氯仿=1:1 的混合溶剂中,使用 600 M 的 ¹H-NMR 装置、以累积次数 256 次进行测定,测定来自叔丁基-4-羟基苯基与酰胺键之间的烃链的氢的峰强度。根据所述 NMR 测定结果,求出稳定剂与树脂反应时、换算为原始稳定剂的含量。另外,未与聚合物反应的稳定剂、已与聚合物反应的稳定剂混合存在,对同样的烃链检测出多个峰位置时,由其合计值求出含量。

[0209] (2) 绝缘击穿电压

[0210] (2-i)

[0211] 使用所得膜样品,按照 JIS 规格 C2151 所述的 DC 试验中的平板电极法,使用东京精电株式会社制造的 ITS-6003,以 0.1 kV/秒的升压速度进行测定,测定击穿时的电压作

为绝缘击穿电压。测定以 n=50 进行,以平均值作为绝缘击穿电压。测定在 25℃ 的室温下实施。

[0212] (2-ii)

[0213] 表 3 中,在求出绝缘击穿电压的平均值和标准偏差这两个特性时,使测定中所使用的一个样品的尺寸为 10 cm×10 cm,对膜纵向 8 个×膜横向 8 个共计 64 个样品分别实施测定。在 n=64 的测定值中,减去最大的 7 个数据和最小的 7 个数据,以 n=50 求出平均值,作为绝缘击穿电压。根据所得 50 个的绝缘击穿电压值计算标准偏差。在所得 50 个的绝缘击穿电压值中,以绝缘击穿电压的最低值作为最小值。测定在 25℃ 的室温下实施。应予说明,测定方法是按照 2-i 的平板电极法、采用相同装置和升压速度测定破坏时的电压,以此作为绝缘击穿电压。

[0214] (2-iii)

[0215] 对于 120℃ 下的绝缘击穿电压,按照 JIS 规格 K6911,使用所得膜样品,采用下述条件:试验片尺寸 10 cm×10 cm、电极形状:上部电极 Φ20 mm 的球状、下部电极 100 mm×100 mm×100 μm 厚度(不锈钢制)、升压速度:DC 0.1 kV/秒、试验气氛硅油中(适合 JIS c2320 绝缘油的产品)、试验装置:耐电压试验器 TOS5105(菊水电子工业制造),在 120℃ 的温度下、以 n=3 进行测定,由其平均值求出。

[0216] (3) tan δ (介质损耗角正切)

[0217] 使用所得膜样品,按照 JIS C2151 实施铝蒸镀,安置于恒温槽(安藤电气株式会社, T0-9 型)中,在 30-180℃ 的范围、以 10℃ 的间隔、使用 LCR 测试仪(HEWLETT PACKARD 4284A) 求出 1 KHz 下的介质损耗角正切(tan δ)。

[0218] (4) 颗粒的平均粒径和粒径比

[0219] 将膜样品的小片固定于扫描式电子显微镜用试样台上,使用日本电子(株)制造的溅射装置(JIS-1100 型离子溅射装置),在 0.13 Pa 的真空下、在 0.25 kV、1.25 mA 的条件下对膜表面实施 10 分钟离子蚀刻处理。再用相同的装置实施金溅射,使用扫描式电子显微镜、以 1 万-3 万倍进行观测,通过日本レギュレーター(株)制造的ルーベックス 500,对至少 100 个颗粒求出面积等效粒径(面積相当粒径)(Di)、长径(Dli)和短径(Dsi)。将颗粒的个数记为 n,将所得值带入下式(1),以面积等效粒径(Di)的数均值作为平均粒径(D)。

[0220] [数 1]

[0221]

$$D = \left(\frac{\sum_{i=1}^n D_i^2}{n} \right)^{1/2} \quad \dots (1)$$

[0222] 同样,将所得值带入下式(2)、(3),求出长径的平均值(Dl)和短径的平均值(Ds),以 Dl/Ds 作为粒径比。

[0223] [数 2]

[0224]

$$D_l = \left(\sum_{i=1}^n D_{li} \right) / n \quad \dots (2)$$

[0225] [数 3]

[0226]

$$D_s = \left(\sum_{i=1}^n D_{si} \right) / n \quad \dots (3)$$

[0227] (5) 颗粒粒径的相对标准偏差

[0228] 通过下式 (4), 由通过测定方法 (4) 求出的各颗粒的面积等效粒径 (D_i) 和平均粒径 (D) 求出颗粒粒径的相对标准偏差。

[0229] [数 4]

[0230]

$$\text{相对标准偏差} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (D_i - D)^2 / n} / D \quad \dots (4)$$

[0231] (6) 膜厚度方向的折射率 n_z

[0232] 使用 Metricon 社制造的激光折射率仪, 以棱镜耦合 (633 nm) 波长测定。使激光通过棱镜向与棱镜密合的样品入射, 旋转棱镜, 改变对样品的入射角。测定在样品表面反射的光, 监测光量与入射角的关系, 求出相当于临界角的厚度方向的折射率。

[0233] (7) 膜厚度

[0234] 使用电子微米仪 (アンリツ (株) 制造的商品名“K-312A 型”), 以 30 g 针压测定膜厚度。

[0235] (8) 膜的成膜性

[0236] 将聚合物供给至挤出机, 通过模头进行熔融挤出, 按以下基准对此时的挥发成分的发生状况、以及膜的拉伸成膜工序中膜的成膜性进行评价。

[0237] ○ : 聚合物熔融挤出时没有挥发成分等, 成膜工序也没有断裂, 可生产

[0238] △ : 聚合物熔融挤出时可见挥发成分, 但未发生断裂, 可生产

[0239] × : 聚合物熔融挤出时可见挥发成分, 或时常发生断裂, 无法稳定生产

[0240] ×× : 聚合物熔融挤出时挥发成分显著, 或断裂多发, 无法生产。

[0241] (9) 膜的卷取性

[0242] 在膜的制造工序中, 将膜以 550 mm 宽、以 100 m/分钟的速度卷绕成 6000 m 的卷状, 根据其卷绕状况, 卷的外观, 按以下基准进行评价。

[0243] A : 卷的卷姿良好

[0244] B : 在卷的表面可见 1 个以上且低于 5 个的突起 (突起状隆起), 但大致良好

[0245] C : 在卷的表面可见 5 个以上的突起 (突起状隆起), 外观不良,

[0246] D : 卷的膜端面偏移, 卷姿不良。

[0247] (10) 自恢复特性

[0248] 在膜样品的一个面上以 50 nm 的厚度蒸镀铝, 将两片蒸镀膜夹持于玻璃板, 形成平行板电容器。此时, 产生电容的有效面积为 100 cm²。对该电容器自上方施加 0.5 kg/cm²

的载荷,同时在电极之间、以对应于膜厚度为 $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的比例施加电压。

[0249] 取几个试样,进行3点绝缘击穿,按以下判定基准对自恢复性(绝缘击穿点周边的蒸镀膜飞散,绝缘性得到保持的现象)的状况进行评价。

[0250] ◎:3点均充分自恢复,保持良好的绝缘性

[0251] ○:2点充分自恢复,保持绝缘性,但1点绝缘不良或发生短路

[0252] △:1点充分自恢复,保持绝缘性,但2点绝缘不良或发生短路

[0253] ×:3点均绝缘不良或发生短路。

[0254] < 钛催化剂 PEN 聚合物的制作方法 >

[0255] P1:将100份2,6-萘二甲酸二甲酯(以下有时称为NDC)、60份乙二醇(以下有时称为EG)和钛化合物(添加偏苯三酸钛,使钛元素量为 15mmol) 加入到 SUS 制容器中,自 140°C 升温至 240°C ,同时进行酯交换反应,然后将反应混合物转移至聚合反应器中,升温至 295°C ,在 30 Pa 以下的高真空下进行缩聚反应,得到特性粘度 0.6 dl/g 聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯。

[0256] < 含酚系稳定剂的 PEN 聚合物的制作方法 >

[0257] P2:使用按照P1的方法得到的聚酯树脂、和作为亚烷基双酰胺型受阻酚的“Irganox(注册商标)1098”(N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]) (熔点 $156\text{--}161^\circ\text{C}$,蒸气压 $1.3 \times 10\text{E-}12 \text{ Pa}$ (20°C)),以组合物重量为基准,使酚系稳定剂的含量为2%重量(20000 ppm),加入到设定温度 300°C 的双轴挤出机中,进行熔融混炼,得到聚酯树脂组合物(母料粒料)。

[0258] P3:在100份2,6-萘二甲酸二甲酯、60份乙二醇、钛化合物(添加偏苯三酸钛,使钛元素量为 15mmol) 中添加以组合物重量为基准、为0.8%重量(8000 ppm)的、作为酚系稳定剂的“Irganox(注册商标)1010”(季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]酯)(熔点 $110\text{--}125^\circ\text{C}$,蒸气压 $1.3 \times 10\text{E-}10 \text{ Pa}$ (20°C)),加入到 SUS 制容器中,由 140°C 升温至 240°C ,同时进行酯交换反应,然后将反应混合物转移至聚合反应器中,升温至 295°C ,在 30 Pa 以下的高真空下进行缩聚反应,得到聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯。

[0259] P4:在100份2,6-萘二甲酸二甲酯、60份乙二醇、钛化合物(添加偏苯三酸钛,使钛元素量为 15mmol) 中添加以组合物重量为基准、为2%重量(20000 ppm)的、作为酚系稳定剂的“Irganox(注册商标)1010”,加入到 SUS 制容器中,由 140°C 升温至 240°C ,同时进行酯交换反应,然后将反应混合物转移至聚合反应器中,升温至 295°C ,在 30 Pa 以下的高真空下进行缩聚反应,但中途熔融粘度过高,超过了聚合装置的熔融搅拌上限。

[0260] P5:使用由P1方法得到的聚酯树脂、以及作为酚系稳定剂的“Irganox(注册商标)1010”,以组合物重量为基准,使酚系稳定剂的含量为2%重量(20000 ppm),加入到设定温度 300°C 的双轴挤出机中,进行熔融混炼,得到聚酯树脂组合物(母料粒料)。

[0261] P6:使用由P1方法得到的聚酯树脂、以及作为亚烷基双酰胺型的受阻酚的“Irganox(注册商标)1098”(N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]) (熔点 $156\text{--}161^\circ\text{C}$,蒸气压 $1.3 \times 10\text{E-}12 \text{ Pa}$ (20°C)),以组合物重量为基准,使酚系稳定剂的含量为5%重量(50000 ppm),加入到设定温度 300°C 的双轴挤出机中,进行熔融混炼,得到聚酯树脂组合物(母料粒料)。

[0262] P7:在100份2,6-萘二甲酸二甲酯、60份乙二醇、钛化合物(添加偏苯三酸钛,使

钛元素量为 15%mmol) 中使用作为酚系稳定剂的“Irganox (注册商标)1098”(N,N'-己烷-1,6-二基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺])(熔点 156-161°C,蒸气压 1.3×10^{-12} Pa (20°C)),以组合物重量为基准,酚系稳定剂的含量为 2%重量(20000 ppm),加入到 SUS 制容器中,由 140°C 升温至 240°C,同时进行酯交换反应,然后将反应混合物转移至聚合反应器中,升温至 295°C,在 30 Pa 以下的高真空下进行缩聚反应,得到特性粘度 0.6 dl/g 的聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯。

[0263] <含富勒烯类的 PEN 聚合物的制作方法>

[0264] P8:将 100 重量份 2-甲基萘与 0.31 重量份富勒烯类加入到烧瓶中,充分搅拌。在温度约 200°C 下进行。接着,将 P1 的聚合物在 70°C 下干燥 6 小时,每次少量地加入 63 重量份。搅拌约 1 小时至 2 小时后,将温度缓慢升高,在最终升温至 290°C 时开始减压,除去 2-甲基萘,得到树脂组合物。富勒烯类相对于聚合物重量的添加量为 0.5%重量(5000 ppm)。

[0265] 应予说明,使用アルドリッチ社制造的 C₆₀ 作为富勒烯类。

[0266] <用硅烷偶联剂进行了表面处理的硅树脂颗粒的制备>

[0267] 在带搅拌叶片的 10 升玻璃容器中加入 7000 g 的 0.06% 重量含氢氧化钠的水溶液,向上层静静地注入 1000 g 含 0.01% 重量聚氧乙烯月桂基醚的甲基三甲氧基硅烷,形成两层,然后在 10-15°C 下边慢慢旋转边进行 2 小时的界面反应,生成球状颗粒。然后使体系内的温度为 70°C,熟化约 1 小时,冷却后通过减压过滤机过滤,得到水分率约 40% 的硅树脂颗粒的饼状物。接着,在另外的玻璃容器中加入 4000 g 分散有 2% 重量 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的水溶液,作为硅烷偶联剂,向其中全量加入之前反应得到的饼状物,制成浆,在内部温度 70°C、搅拌下用 3 小时进行表面处理,冷却后用减压过滤机过滤处理,得到饼状物。接着,将该饼状物全量加入到 600 g 纯水中,再次制成浆,在常温下搅拌 1 小时,然后再次通过减压过滤机过滤处理,由此得到除去了多余的乳化剂和硅烷偶联剂、水分率约 40% 的饼状物。最后,将该饼状物在 100°C 下、以 15torr 进行 10 小时减压处理,得到约 400 g 聚集颗粒少的、用硅烷偶联剂进行了表面处理的硅树脂颗粒的粉末。还可根据所需颗粒量来增加投料量。

[0268] 实施例 1

[0269] 将 P1 和 P2 的聚合物以 50%重量:50%重量掺混,将掺混的聚合物在 180°C 下干燥 6 小时,然后供给至加热到 300°C 的挤出机。将该聚合物供给至挤出机时,分别按照表 1 所示的量添加球状交联高分子树脂颗粒(A)和惰性颗粒(B),其中,球状交联高分子树脂颗粒(A)是按照上述方法用硅烷偶联剂进行了表面处理的平均粒径 1.2 μ m、相对标准偏差 0.14、粒径比 1.1 的硅树脂颗粒;惰性颗粒(B)是按照上述方法用硅烷偶联剂进行了表面处理的平均粒径 0.3 μ m、相对标准偏差 0.17、粒径比 1.1 的硅树脂颗粒。

[0270] 用挤出机熔融混炼后,通过 290°C 的模头成型为片状,通过冷却辊冷却固化,将所得未拉伸膜导入加热至 140°C 的辊组,以 3.6 倍沿长度方向(纵向)拉伸,然后用 60°C 的辊组冷却,通过辊涂布机在一个面上均匀地涂布以下所示的施涂液 1 (2%重量,除表中的组成成分之外,为乳液水溶液等的水成分)。

[0271] 接着,将纵向拉伸的膜两端用夹具保持,同时导入至展幅机,在横向拉伸最高温度加热至 150°C 的气氛中,以 4.0 倍沿与长度方向垂直的方向(横向)拉伸。然后在展幅机内、在 210°C 下进行 5 秒热定型,进一步在 200°C 下进行 1% 热弛豫,然后均匀冷却,冷却至室

温,得到 2 μm 厚度的双轴取向膜。所得膜的特性如表 1 所示。基材层中的酚系稳定剂量为 1.00% 重量。所得膜的绝缘击穿电压为 500 V/ μm ,得到以往所没有的高耐电压特性,并且膜的成膜性、膜的卷取性也优异。自恢复性也优异,适合作为膜电容器的绝缘体。

[0272] <施涂液 1>

[0273] 脱模成分:聚乙烯系蜡乳液(丙烯共聚量 6% 摩尔,聚乙烯系蜡量 48% 重量),表 1 中的脱模成分的含量记载聚乙烯系蜡量。

[0274] 表面活性剂:聚氧亚烷基烷基醚(ライオン株式会社制造,商品名 L950)

[0275] 交联剂:碳酸锆铵。

[0276] 实施例 2、3

[0277] 将球状交联高分子树脂颗粒(A)和惰性颗粒(B)的含量、膜厚度如表 1 所示变更,除此之外与实施例 1 同样,得到双轴取向膜。所得膜的特性如表 1 所示。

[0278] 实施例 4

[0279] 将 P1 和 P2 的聚合物按照 75% 重量:25% 重量掺混,将酚系稳定剂添加量由 1.0% 重量变更为 0.5% 重量,除此之外与实施例 1 同样,得到双轴取向膜。所得膜的特性如表 1 所示。

[0280] 实施例 5

[0281] 将涂层的组合物变更为涂液 2 (2% 重量,除表中的组成成分以外,为水成分),变更为表 1 所示的比例,除此之外与实施例 1 同样,得到双轴取向膜。所得膜的特性如表 1 所示。

[0282] <施涂液 2>

[0283] 脱模成分:羧基改性有机硅(信越化学工业株式会社制造,商品名 X22-3701E)

[0284] 应予说明,对于有机硅化合物,预先与表面活性剂混合,然后添加到施涂液中。

[0285] 表面活性剂:聚氧乙烯(n=8.5)月桂基醚(三洋化成株式会社制造,商品名ナロアクテイナー N-85)

[0286] 交联剂:噁唑啉(株式会社日本触媒制造,商品名エポクロス WS-300)。

[0287] 实施例 6

[0288] 不添加球状交联高分子树脂颗粒(A)和惰性颗粒(B),将膜厚度如表 1 所示进行变更,除此之外与实施例 1 同样,得到双轴取向膜。所得膜的特性如表 1 所示。

[0289] 实施例 7

[0290] 未设置涂层,除此之外与实施例 1 同样,得到双轴取向膜。所得膜的特性如表 1 所示。

[0291] 实施例 8

[0292] 按照表 1 所述量添加表 1 所示的粒径、粒径相对标准偏差、粒径比的球状二氧化硅颗粒((株)日本触媒制造,商品名シーホスター KE),以此代替实施例 1 的球状交联高分子树脂颗粒(A)和惰性颗粒(B),除此之外与实施例 1 同样,得到双轴取向膜。所得膜的特性如表 1 所示。

[0293] 实施例 9

[0294] 不添加球状交联高分子树脂颗粒(A),将惰性颗粒(B)的含量和膜厚度如表 1 所示进行变更,除此之外与实施例 8 同样,得到双轴取向膜。所得膜的特性如表 1 所示。

[0295] 实施例 10

[0296] 按表 1 所述量添加碳酸钙颗粒作为大颗粒,代替球状交联高分子树脂颗粒(A),添加板状硅酸铝作为惰性颗粒(B),除此之外与实施例 8 同样,得到双轴取向膜。所得膜的特性如表 1 所示。

[0297]

[表 1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
球状交联 高分子树 脂颗粒(A)	种类	硅树脂颗粒	硅树脂颗粒	硅树脂颗粒	硅树脂颗粒	-	硅树脂颗粒	球状二氧化 化硅颗粒	-	磷酸钙颗 粒
	平均粒径	1.2	1.2	1.2	1.2	-	1.2	1.5	-	1.2
	粒径的相对标准 偏差	0.14	0.14	0.14	0.14	-	0.14	0.13	-	0.53
	粒径比	1.1	1.1	1.1	1.1	-	1.1	1.1	-	2
基材层	含量	0.3	0.3	0.3	0.3	-	0.3	0.3	-	0.3
	种类	硅树脂颗粒	硅树脂颗粒	硅树脂颗粒	硅树脂颗粒	-	硅树脂颗粒	球状二氧化 化硅颗粒	块状二氧化 化硅颗粒	板状硅酸 铝
	平均粒径	0.3	0.2	0.3	0.3	-	0.3	0.3	0.3	1.7
	粒径的相对标准 偏差	0.17	0.17	0.17	0.17	-	0.17	0.17	0.17	7
惰性颗粒 (B)	粒径比	1.1	1.1	1.1	1.1	-	1.1	1.1	1.3	3
	含量	0.2	0.1	0.2	0.2	-	0.2	0.2	0.03	0.1
	种类	Irg 1098	Irg 1098	Irg 1098	Irg 1098	Irg 1098	Irg 1098	Irg 1098	Irg 1098	Irg 1098
	含量	1.00	0.98	0.97	0.49	1.00	0.99	1.00	0.99	0.98
酚系稳定 剂	种类	聚乙炔系 蜡	聚乙炔系 蜡	聚乙炔系 蜡	聚乙炔系 蜡	聚乙炔系 蜡	聚乙炔系 蜡	聚乙炔系 蜡	聚乙炔系 蜡	聚乙炔系 蜡
	含量	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	脱模成分的种类	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	脱模成分的含量	5	5	5	5	5	5	5	5	5
表面活性剂 交联剂	种类	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	含量	2	2	3	2	2	3	2	3	3
	涂膜厚度	500	520	530	480	500	510	500	480	420
	膜厚度	A	A	A	A	A	A	A	A	A
膜的物性	绝缘击穿电压(平均值)	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	膜的成膜性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	膜的卷取性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	自恢复性	A	A	A	A	AA	A	A	A	A

[0298] 比较例 1

[0299] 使用 P3 的聚合物代替 P1、P2, 除此之外与实施例 1 同样, 得到双轴取向膜。所得

膜的特性如表 2 所示。

[0300] 比较例 2

[0301] 将 P1 和 P5 的聚合物按照 50% 重量 : 50% 重量掺混, 以此代替将 P1 和 P2 的聚合物按照 50% 重量 : 50% 重量掺混, 除此之外与实施例 1 同样, 得到双轴取向膜。所得膜的特性如表 2 所示。

[0302] 比较例 3

[0303] 只使用 P1 的聚合物代替 P1 和 P2 的掺混物, 除此之外与实施例 1 同样, 得到双轴取向膜。所得膜的特性如表 2 所示。

[0304] 比较例 4

[0305] 只使用 P6 的聚合物代替 P1 和 P2 的掺混物, 除此之外与实施例 1 同样, 得到双轴取向膜。所得膜的特性如表 2 所示。

[0306] [表 2]

[0307]

				比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	
基材层	球状交联 高分子树脂颗粒(A)	种类		硅树脂颗粒	硅树脂颗粒	硅树脂颗粒	硅树脂颗粒	
		平均粒径	μm	1.2	1.2	1.2	1.2	
		粒径的相对标准偏差		0.14	0.14	0.14	0.14	
		粒径比		1.1	1.1	1.1	1.1	
		含量	%重量(基材层中)	0.3	0.3	0.3	0.3	
	惰性颗粒 (B)	种类		硅树脂颗粒	硅树脂颗粒	硅树脂颗粒	硅树脂颗粒	
		平均粒径	μm	0.3	0.3	0.3	0.3	
		粒径的相对标准偏差		0.17	0.17	0.17	0.17	
		粒径比		1.1	1.1	1.1	1.1	
		含量	%重量(基材层中)	0.2	0.1	0.2	0.2	
	酚系稳定剂	种类		Irg 1010	Irg 1010	-	Irg 1098	
		含量	wt%(基材层中)	0.01	0.10	-	4.98	
	涂层	脱模成分	脱模成分的种类		聚乙烯系蜡	聚乙烯系蜡	聚乙烯系蜡	聚乙烯系蜡
			脱模成分的含量	%重量(涂层中)	40	40	40	40
表面活性剂		%重量(涂层中)	15	15	15	15		
交联剂		%重量(涂层中)	5	5	5	5		
涂层厚度	μm	0.04	0.04	0.04	0.04			
膜的物性	膜厚度	μm	2.0	2.0	2.0	2.0		
	绝缘击穿电压(平均值)	V/μm	380	390	350	-		
	膜的形成性		C	C	A	D		
	膜的卷取性		A	C	A	-		
自恢复性		A	A	A	-			

[0308] 实施例 11

[0309] 将 P1 和 P7 的聚合物按照 50% 重量 : 50% 重量掺混, 将掺混的聚合物在 180°C 下干燥 6 小时, 然后供给至加热到 300°C 的挤出机, 通过 290°C 的模头成型为片状。使用针状锁边装置, 对挤出的片材的两端部以静电施加方式 (施加电压 : 直流 3 kV) 密合于梨皮 (梨地) 冷却辊, 将冷却固化的未拉伸膜导入加热至 140°C 的辊组, 以 3.6 倍沿长度方向 (纵向) 拉伸, 然后用 60°C 的辊组冷却。

[0310] 接着, 将纵向拉伸的膜两端用夹具保持, 同时导入至展幅机, 在横向拉伸最高温度加热至 150°C 的气氛中、以 4.0 倍沿与长度方向垂直的方向 (横向) 拉伸。然后在展幅机内、在 235°C 下进行 5 秒钟热定型, 进一步在 200°C 下进行 1% 热弛豫, 然后均匀冷却, 冷却至室温, 得到 3 μm 厚度的双轴取向聚酯膜。所得膜的特性如表 3 所示。基材层中的酚系稳定剂量为 1.00% 重量 (10000 ppm)。

[0311] 实施例 12

[0312] 将热定型温度变更为 245°C, 除此之外与实施例 11 同样, 得到双轴取向膜。所得膜的特性如表 3 所示。

[0313] 实施例 13

[0314] 将 P1 与 P7 的聚合物按照 75% 重量 : 25% 重量掺混, 将酚系稳定剂的添加量由 1.0% 重量变更为 0.5% 重量, 除此之外与实施例 12 同样, 得到双轴取向聚酯膜。所得膜的特性如表 3 所示。

[0315] 实施例 14

[0316] 使用与实施例 11 同样的聚合物, 将静电施加方式变更为丝线固定 (SUS304 (0.1mm φ)), 得到未拉伸膜, 除此之外进行与实施例 11 同样的操作, 得到 3 μm 厚度的双轴取向聚酯膜。所得膜的特性如表 3 所示。

[0317] 实施例 15

[0318] 使用与实施例 11 同样的聚合物, 将静电施加方式变更为丝线固定 (SUS304 (0.1mm φ)), 将纵向拉伸倍率变更为 3.0 倍、横向拉伸倍率变更为 3.0 倍, 将热定型温度变更为 230°C, 除此之外进行与实施例 11 同样的操作, 得到 3 μm 厚度的双轴取向聚酯膜。所得膜的特性如表 3 所示。

[0319] 实施例 16

[0320] 将纵向拉伸倍率变更为 2.9 倍、横向拉伸倍率变更为 2.9 倍, 除此之外进行与实施例 11 同样的操作, 得到 3 μm 厚度的双轴取向聚酯膜。所得膜的特性如表 3 所示。

[0321] 比较例 5

[0322] 只使用 P1 作为聚合物, 除此之外进行与实施例 11 同样的操作, 得到 3 μm 厚度的双轴取向聚酯膜。所得膜的特性如表 3 所示。

[0323]

[表 3]

组成	酚系稳定性	含量	wt%(基材层中)	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	比较例 5
				1	1	0.5	1	1	1	1
膜制造条 件	静电施加方式			锁边	锁边	锁边	丝线固定	丝线固定	锁边	锁边
	纵向拉伸倍率		倍	3.6	3.6	3.6	3.6	3.0	2.9	3.6
	横向拉伸倍率		倍	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	2.9	4.0
	热定型温度		°C	235	245	245	235	230	235	235
膜的物性	膜厚度		μm	3	3	3	3	3	3	3
	膜厚度方向的折射率 nz		-	1.509	1.513	1.515	1.500	1.508	1.518	1.510
	绝缘击穿电压(平均值)		25°C, V/μm	500	515	490	490	490	510	380
	绝缘击穿电压(标准偏差)		25°C, V/μm	16	15	17	30	60	90	18
	绝缘击穿电压(最小值)		25°C, V/μm	465	470	460	430	430	420	320
膜的成膜性			A	A	A	A	A	A	A	

[0324] 实施例 17

[0325] 将 59% 重量 P2 聚合物、10% 重量 P8 聚合物、30% 重量间规聚苯乙烯树脂（出光兴

产株式会社制造,等级:90ZC)、1%重量相容剂(富马酸改性聚苯醚(出光兴产株式会社, CX-1)掺混,将掺混的聚合物在180℃下干燥6小时,然后供给至加热到300℃的挤出机。

[0326] 用挤出机熔融混炼后,通过290℃的模头成型为片状,用冷却辊冷却固化,将所得未拉伸膜导入加热至140℃的辊组,以3.6倍沿长度方向(纵向)拉伸,然后用60℃的辊组冷却,接着将进行了纵向拉伸的膜的两端用夹具保持,同时导入至展幅机,在横向拉伸最高温度加热至150℃的气氛中、以4.0倍沿着与长度方向垂直的方向(横向)拉伸。然后在展幅机内、在210℃下进行5秒热定型,进一步在200℃下进行1%热弛豫,然后均匀冷却,冷却至室温,得到2 μm厚度的双轴取向膜。所得膜的特性如表4所示。

[0327] 本实施例的膜的绝缘击穿电压高,并且120℃高温下的介质损耗角正切低,自身发热抑制优异。膜的成膜性也优异。

[0328] 实施例 18

[0329] 将P2聚合物的含量变更为49%重量、P8聚合物的含量变更为20%重量,除此之外进行与实施例17同样的操作,得到2 μm厚度的双轴取向聚酯膜。所得膜的特性如表4所示。

[0330] 实施例 19

[0331] 将P2聚合物的含量变更为69%重量,不使用P8聚合物,除此之外进行与实施例17同样的操作,得到2 μm厚度的双轴取向聚酯膜。所得膜的特性如表4所示。

[0332] 实施例 20

[0333] 将间规聚苯乙烯树脂的含量变更为20%重量,使用10%重量聚苯醚树脂(三菱エンジニアプラスチック株式会社制造, PX-100L),除此之外进行与实施例17同样的操作,得到2 μm厚度的双轴取向聚酯膜。所得膜的特性如表4所示。

[0334] 实施例 21

[0335] 将P2聚合物的含量变更为69%重量,不使用P8聚合物,除此之外进行与实施例20同样的操作,得到2 μm厚度的双轴取向聚酯膜。所得膜的特性如表4所示。

[0336] 实施例 22

[0337] 使用29%重量P1聚合物、40%重量P6聚合物,以此代替P2聚合物和P8聚合物,除此之外进行与实施例17同样的操作,得到2 μm厚度的双轴取向聚酯膜。所得膜的特性如表4所示。

[0338] 实施例 23

[0339] 将P1和P2的聚合物按照50%重量:50%重量掺混,除此之外进行与实施例17同样的操作,得到2 μm厚度的双轴取向聚酯膜。所得膜的特性如表4所示。

[0340] 比较例 6

[0341] 将70%重量P1聚合物、30%重量间规聚苯乙烯树脂(出光兴产株式会社制造,等级:90ZC)掺混,除此之外进行与实施例17同样的操作,得到2 μm厚度的双轴取向聚酯膜。所得膜的特性如表4所示。

[0342] 比较例 7

[0343] 将P2聚合物变更为P1聚合物,除此之外进行与实施例17同样的操作,得到2 μm厚度的双轴取向聚酯膜。所得膜的特性如表4所示。

[0344] 比较例 8

[0345] 将 P2 聚合物变更为 P1 聚合物,除此之外进行与实施例 20 同样的操作,得到 2 μm 厚度的双轴取向聚酯膜。所得膜的特性如表 4 所示。

[0346]

[表 4]

膜组成	比较例 6	比较例 7	实施例 17	实施例 18	实施例 19	比较例 8	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23
聚合物组成										
PEN	70	69	69	69	69	69	69	69	69	100
SPS	30	30	30	30	30	20	20	20	30	
PPE						10	10	10		
相容剂		1	1	1	1	1	1	1	1	
酚系稳定剂			1.18	0.98	1.35	0	1.18	1.35	1.98	1.00
添加剂		0	0	0	0	0	0	0	0	0
富勒烯		0	0.05	0.1	0	0.05	0.05	0	0	0
膜厚度		2	2	2	2	2	2	2	2	2
绝缘击穿电压(平均值)	280	350	500	550	500	330	580	530	550	500
25°C, V/μm										
绝缘击穿电压(平均值)	210	295	305	310	300	300	310	305	290	300
120°C, V/μm										
介质损耗角正切(tanδ)	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004	0.00	0.005	0.001
120°C										
膜的成膜性	C	A	A	A	A	A	A	A	B	A

PEN: 聚苯二甲酸乙二醇酯

SPS: 间规聚苯乙烯

PPE: 聚苯醚

*1: 含有添加剂的 PEN 母料形式的含量

[0347] 产业实用性

[0348] 根据本发明,本发明的电绝缘用双轴取向膜与以往的绝缘膜相比耐电压特性进一

步优异,并且膜的成膜性也优异,其工业价值极高。