

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-164426

(P2012-164426A)

(43) 公開日 平成24年8月30日(2012.8.30)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)  
 H 0 1 B 7/02 (2006.01) H 0 1 B 7/02 A 5 G 3 0 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2011-21597(P2011-21597)  
 (22) 出願日 平成23年2月3日(2011.2.3)

(71) 出願人 000002130  
 住友電気工業株式会社  
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号  
 (71) 出願人 309019534  
 住友電工ウインテック株式会社  
 滋賀県甲賀市信楽町江田1074番地  
 (74) 代理人 100109793  
 弁理士 神谷 恵理子  
 (74) 代理人 100104307  
 弁理士 志村 尚司  
 (72) 発明者 齋藤 秀明  
 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号  
 住友電気工業株式会社大阪製作所内

最終頁に続く

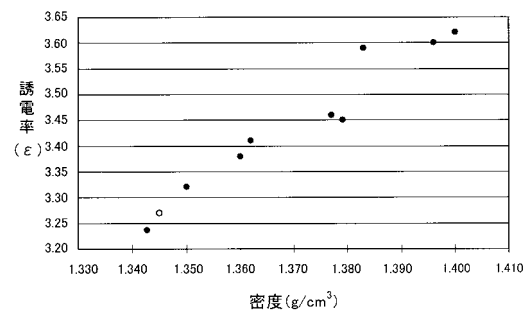
(54) 【発明の名称】 絶縁電線

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ポリエステルイミドを主体とする絶縁層で低誘電率化を図った絶縁電線を提供する。

【解決手段】 ポリエステルイミド加熱硬化膜の密度と誘電率との間に相関関係があることに基づき、ポリエステルイミド樹脂組成物の加熱硬化膜で密度  $1.39 \text{ g/cm}^3$  以下の硬化膜を絶縁被膜として用いる。前記樹脂組成物は、多価カルボン酸の無水物とジカルボン酸及び/又はそのアルキルエステル(「カルボン酸類」と総称する)、アルコール類、並びにジアミン化合物を反応させてなるポリエステルイミドを主成分とする組成物であることが好ましい。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ポリエステルイミド樹脂組成物の加熱硬化膜で且つ当該硬化膜の密度が  $1.39 \text{ g/cm}^3$  以下である絶縁被膜を有する絶縁電線。

**【請求項 2】**

前記樹脂組成物は、多価カルボン酸の無水物とジカルボン酸及び/又はそのアルキルエステル(以下、これらをまとめて「カルボン酸類」と総称する)、アルコール類、並びにジアミン化合物を反応させてなるポリエステルイミドを主成分とする組成物である請求項 1 に記載の絶縁電線。

**【請求項 3】**

前記カルボン酸類として分子量 167 以上のジカルボン酸及び/又は前記ジアミンとして分子量 250 以上が用いられている請求項 2 に記載の絶縁電線。

**【請求項 4】**

前記カルボン酸類のカルボキシル基に対する前記アルコール類の水酸基のモル比率(OH/COOH)が 1.2 ~ 2.7 である請求項 2 又は 3 に記載の絶縁電線。

**【請求項 5】**

前記エステル部分に対するイミド酸部分の含有率比(イミド/エステル)は、0.2 ~ 1.0 である請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の絶縁電線。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、部分放電(コロナ放電)開始電圧の高いポリエステルイミド系絶縁被膜を有する絶縁電線に関する。

**【背景技術】****【0002】**

適用電圧が高い電気機器、例えば高電圧で使用されるモータ等では、電気機器を構成する絶縁電線に高電圧が印加され、その絶縁被膜表面で部分放電(コロナ放電)が発生しやすくなる。コロナ放電の発生により、局部的な温度上昇や、オゾン、イオンの発生が引き起こされる。その結果、絶縁被膜が侵され、早期に絶縁破壊を生じ、絶縁電線ひいては電気機器の寿命が短くなるという問題があった。

**【0003】**

絶縁電線の絶縁被膜には、優れた絶縁性、導体に対する優れた密着性、高い耐熱性、機械的強度等が求められているが、適用電圧が高い電気機器に使用される絶縁電線には、前記の理由により、さらにコロナ放電開始電圧の向上も求められる。

**【0004】**

コロナ放電開始電圧を上げる工夫として、絶縁層の低誘電率化が挙げられる。例えば、ポリイミド樹脂やフッ素樹脂は低誘電率であり、これらの材料で絶縁層を形成することにより、コロナ放電開始電圧を高くできることが知られている。また、特許文献 1(特開 2009-277369 号公報)には、ポリエステルイミドとポリエーテルスルホンとの混合樹脂を絶縁層として使用した絶縁電線が開示されている。

**【0005】**

**【特許文献 1】**特開 2009-277369 号公報

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

絶縁層に低誘電率材料を用いる方法は、コロナ放電開始電圧の向上に有効であるが、絶縁層については、絶縁性、導体に対する密着性、耐熱性、機械的強度に対する要求も充足する必要がある。また材料コストも材料選定において重要な要素である。

**【0007】**

ポリイミド樹脂は、低誘電率であり、耐熱性、機械的強度等に優れているが、高コスト

10

20

30

40

50

材料であるため、絶縁電線の高価格化の原因となる。また、フッ素樹脂は低誘電率ではあるが、柔らかく耐熱性や機械的強度に劣り絶縁層として使用する場合には用途が限られてしまう。特許文献1に記載の絶縁材料は、誘電率、機械的特性のバランスがとれているが、ポリエステルスルホン等の熱可塑性エンジニアリングプラスチックは熱硬化しないため、耐熱性に劣る欠点があり、用途によっては特性が不十分な場合もある。

【0008】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、低誘電率のポリエステルイミド系絶縁被膜を有する絶縁電線を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、ポリエステルイミド系絶縁被膜について種々検討した結果、被膜の密度と誘電率との間に相関関係があることを見出し、本発明を完成した。

【0010】

すなわち、本発明の絶縁電線は、ポリエステルイミド樹脂組成物の加熱硬化膜で且つ当該硬化膜の密度が $1.39\text{ g/cm}^3$ 以下である絶縁被膜を有する。

【0011】

前記樹脂組成物は、多価カルボン酸の無水物とジカルボン酸及び/又はそのアルキルエステル(以下、これらをまとめて「カルボン酸類」と総称する)、アルコール類、並びにジアミン化合物を反応させてなるポリエステルイミドを主成分とする組成物であることが好ましく、前記カルボン酸類として分子量167以上のジカルボン酸及び/又は前記ジアミンとして分子量250以上が用いられていることが好ましい。

【0012】

また、前記カルボン酸類のカルボキシル基に対する前記アルコール類の水酸基のモル比率(OH/COOH)が1.2~2.7であることが好ましく、前記エステル部分に対するイミド酸部分の含有率比(イミド/エステル)は、0.2~1.0であることが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明の絶縁電線は、絶縁被膜の密度を小さくすることで低誘電率化を図ったものである。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】ポリエステルイミド樹脂膜の密度と誘電率との関係を示すグラフである。

【図2】誘電率の測定方法を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下に本発明の実施の形態を説明するが、今回、開示された実施の形態は、すべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0016】

〔ポリエステルイミド樹脂組成物〕

本発明の絶縁電線の絶縁被膜を形成するのに用いられるポリエステルイミド樹脂組成物は、加熱硬化物であるポリエステルイミド樹脂膜の密度が $1.39\text{ g/cm}^3$ 以下となるものである。

【0017】

はじめに、ポリエステルイミド樹脂組成物の主成分となるポリエステルイミドについて説明する。ポリエステルイミドとは、分子内にエステル結合とイミド結合を有するポリマーで、カルボン酸無水物とアミンから形成されるイミド、アルコールとカルボン酸又はそのアルキルエステルから形成されるポリエステル、そして、イミドの遊離酸基または無水

10

20

30

40

50

基がエステル形成反応に加わることで形成される。このようなポリエステルイミドは、イミド化、エステル化、エステル交換反応が生じるような条件で合成される。

【0018】

本発明で使用するポリエステルイミドは、多価カルボン酸の無水物とジカルボン酸及び/又はそのアルキルエステル(以下、これらをまとめて「カルボン酸類」と総称する)、アルコール類、並びにジアミン化合物を反応させてなるものである。

【0019】

以下、原料モノマーについて各順に説明する。

(1)カルボン酸類

カルボン酸類としては、主としてイミド化反応に關与する多価カルボン酸の無水物と、エステル化、エステル交換反応に關与するジカルボン酸及び/又はそのアルキルエステルとが用いられる。

10

【0020】

(1-1)多価カルボン酸の無水物

多価カルボン酸の無水物としては、カルボキシル基2個から1分子の水が失われて、2つのアシル基が1個の酸素原子を共有する化合物の他、フリーのカルボキシル基を1つ以上残している化合物が好ましく用いられる。従って、カルボキシル基を3つ以上有する多価カルボン酸の2つのカルボキシル基が脱水反応により酸無水物となった化合物が含まれる。

【0021】

3価以上の多価カルボン酸の無水物としては、トリメリット酸無水物、3,4,4'-ベンゾフェノントリカルボン酸無水物、3,4,4'-ビフェニルトリカルボン酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物(OPDA)、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、4,4'-(2,2-ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(6FDA)等の芳香族テトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。これらのうち、トリメリット酸無水物(TMA)が好ましく用いられる。これらは1種又は2種以上混合して用いることができる。

20

【0022】

(1-2)ジカルボン酸及び/又はそのアルキルエステル

ジカルボン酸としては、従来よりポリエステルイミド原料モノマーとして用いられている、テレフタル酸、イソフタル酸等の単環芳香族ジカルボン酸だけでなく、2-メチル-1,4-ベンゼンジカルボン酸等のアルキル基含有フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の多核芳香族ジカルボン酸、シクロヘキシルジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸を用いることができる。

30

【0023】

上記多核芳香族ジカルボン酸としては、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸;アントラセンジカルボン酸;フェナントレンジカルボン酸等が挙げられる。また、上記脂環族炭化水素のジカルボン酸としては、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,3-ジカルボキシルノルボルナン等の炭素数6以上の脂環族炭化水素のジカルボン酸などが挙げられる。

40

【0024】

上記ジカルボン酸は、アルキルエステルとして用いてもよい。ジカルボン酸のアルキルエステルは、ジカルボン酸と同様に、ポリエステルイミド樹脂の合成反応、特にエステル化反応、エステル交換反応に關与することにより、ジカルボン酸と同様に、ポリエステルイミド分子鎖に組み入れられる。以上のようなジカルボン酸、そのアルキルエステルは1

50

種又は2種以上混合して用いることができる。

【0025】

一般に、高分子量のジカルボン酸を用いるほど、得られるポリエステルイミドの加熱硬化物の密度が下がる傾向にあることから、分子量167以上のジカルボン酸、具体的には、上記多核芳香族炭化水素ジカルボン酸、脂環族炭化水素のジカルボン酸などを、少なくともジカルボン酸類の50質量%以上使用することが好ましい。さらに、同程度の分子量であっても、脂環族炭化水素のように嵩高い置換基を有するジカルボン酸を用いた場合には、密度が小さくなる傾向にあるので、好ましい。

【0026】

(2) ジアミン

ジアミンとしては、従来よりポリエステルイミド樹脂系ワニス分野で用いられているジアミン、具体的には、4,4'-メチレンジフェニルジアミン(MDA)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1,4-ジアミノナフタレン、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホンの他、高分子量(具体的には分子量250以上)の芳香族ジアミンを用いることができる。

【0027】

分子量250以上のジアミン化合物としては、特に限定しないが、芳香族ジアミンが好ましく用いられる。具体的には、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(Mw=292.33)、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル(Mw=368.43)、1,1-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}シクロヘキサン(Mw=450.59)、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ナフタレン(Mw=342.40)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)アダマンタン(Mw=350.45)、2,2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン(Mw=410.51)、2,2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン(Mw=518.45)、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン(Mw=432.49)、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ジフェニルエーテル(Mw=336.23)、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}ケトン(Mw=396.44)、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)2,3,5-トリメチルベンゼン(Mw=334.41)、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)2,5-ジ-t-ブチルベンゼン(Mw=404.54)、1,4-ビス{4-アミノ-2-(トリフルオロメチル)フェノキシ}ベンゼン(Mw=428.33)、2,2-ビス[4-{4-アミノ-2-(トリフルオロメチル)フェノキシ}フェニル]ヘキサフルオロプロパン(Mw=654.45)、4,4'-ジアミノ-2-(トリフルオロメチル)ジフェニルエーテル(Mw=268.23)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ネオペンタン(Mw=286.37)、2,5-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル(Mw=368.43)、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(Mw=348.44)などを用いることができる。

【0028】

以上のようなジアミン類は、1種又は2種以上組合せて用いることができる。好ましくは、ジアミン類の少なくとも30質量%以上、分子量250以上のジアミンを用いることにより、低密度のポリエステルイミド加熱硬化物が得られやすい。

【0029】

(3) アルコール類

アルコール類としては、例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,6-シクロヘキサジメタノール等の2価アルコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の3価以上のアルコール；イソシアヌレート環を有するアルコールなどが挙げられる。イソシアヌレート環を有するアルコールとしては、トリス(ヒドロキシメチル)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(THIC)、トリス(3-ヒドロキシプロピル)イソシアヌレート等が挙げられる。これらの多価アルコールは単

10

20

30

40

50

独又は2種以上組み合わせを用いてもよいが、耐熱性付与の観点から、イソシアヌレート環を有するアルコールと低級アルコールとの組み合わせを用いることが好ましい。より好ましくはTHEICとエチレングリコールの組み合わせである。さらに好ましくは、エチレングリコール(EG)に対するTHEICのOH基モル比率(THEIC/EG)が0.5~4.0となる割合での組み合わせである。

#### 【0030】

以上のようなポリエステルイミド原料モノマーの組合せについては、加熱硬化物の密度が $1.39\text{ g/cm}^3$ 以下であればよく、特に限定しないが、加熱硬化による密度変化(すなわち硬化による膨張又は硬化収縮)はほとんどないことから、密度 $1.39\text{ g/cm}^3$ 以下のポリエステルイミドが得られるように組み合わせればよい。具体的には、イミド形成成分であるジアミン、エステル形成成分であるカルボン酸の夫々について、高分子量の化合物を選択することが好ましい。具体的には、カルボン酸として、分子量167以上のカルボン酸、ジアミンとして分子量250以上のジアミン化合物を用いることで、形成されるポリエステルイミド樹脂の加熱硬化膜の密度低減を図ることが容易となる。ジアミン、ジカルボン酸のいずれか一方であってもよいが、ジカルボン酸、ジアミンの双方について、高分子量の組合せを用いることで、イミド構成単位の密度を低減でき、より高い密度低減効果を得ることができる。

10

#### 【0031】

上記ポリエステルイミド形成成分の配合組成において、カルボキシル基に対する水酸基のモル比率(OH/COOH)(以下、この比率を「水酸基過剰率」と称することがある)は、1.2~2.7とすることが好ましく、より好ましくは1.2~2.0であり、さらに好ましくは1.5~1.9である。本発明者らの見地によると、OH/COOHが増大するほど、ポリエステルイミド加熱硬化膜の誘電率が高くなる傾向にあることが確認されている。このことは、分極の大きい水酸基がポリエステルイミド分子鎖末端となっている割合が高いためではないかと推測される。従って、ポリエステルイミド加熱硬化膜の誘電率の低減のためには、水酸基過剰率を小さくすることが考えられるが、水酸基過剰率が低すぎる場合、特に1以下では、反応液の固化が激しく、攪拌することが実質的に不可能であることから、焦げ付きが発生しやすいという問題がある。溶剤を用いることでこれらの問題を解決することは可能であるが、酸が過剰になると未反応の酸が残り、外観が悪化するという問題を惹起することになる。このような理由から、水酸基過剰率を1超、好ましくは上記範囲内とすることが推奨される。

20

30

#### 【0032】

ここでいう水酸基量は、アルコール類に含まれる水酸基量で、配合量(モル)に官能基数を乗じた量として求められる。例えば、エチレングリコールは、1分子に2個のOH基を有することから2モル、THEICは1分子中に3個のOH基を有することから3モルで計算される。

カルボキシル基量は、エステルを形成するカルボキシル基の量をいい、具体的には、カルボン酸類であるジカルボン酸又はそのアルキルエステルの配合量(モル)、及び多価カルボン酸無水物に含まれるフリーのカルボキシル基量をいう。配合量(モル)に官能基数を乗じた量として求められ、ジカルボン酸は2モルで計算され、カルボキシル基がエステルとなっても、ジカルボン酸と同等に扱って計算される。また、酸無水物の場合には、フリーのカルボキシル基の量のみが酸として、上記カルボキシル基のモル比率に計算される。例えば、トリメリット酸無水物の場合、1モルとして計算される。

40

#### 【0033】

また、上記ポリエステルイミド原料モノマーの配合組成において、得ようとするポリエステルイミドのエステル結合に対するイミド結合のモル比(イミド/エステル)は特に限定せず、従来のポリエステルイミドにおけるイミド/エステル比の範囲である0.2~1.0程度の範囲で配合すればよいが、好ましくは0.32~1.0である。本発明者らの見地によると、イミド/エステル比を大きくすると、誘電率も低下する傾向にあること(特願2010-186880号参照)から、イミド/エステル比を0.32以上~1.0

50

とすることで、より誘電率を低くすることが可能となる。

【0034】

ここで、イミド量は、酸無水物とジアミンから合成されるイミド酸のモル比で、ジアミンの配合量（モル数）に官能基数（2）を乗じた量として求められる。

また、エステル量は、カルボン酸量として計算される。従って、前述の水酸基過剰率で算出したカルボキシル基量と等しい。

【0035】

(4) イソシアネート

ポリエステルイミド原料モノマーとしては、上記カルボン酸類、ジアミン、アルコール類の他、本発明の効果を害しない範囲内であれば、ジイソシアネートを含んでもよい。

ジイソシアネートとしては、例えば、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（MDI）、ジフェニルメタン-3, 3'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-3, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート、ベンゾフェノン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートを用いることができる。このようなジイソシアネートは、カルボン酸類と反応して、アミド、イミドの形成反応に参与することができる。

【0036】

ポリエステルイミドの製造方法は特に限定しない。例えば、(1)ポリエステルイミド原料モノマー（例えば、カルボン酸類、ジアミン、アルコール類）を一括投入してイミド化及びエステル化を同時に行う方法；(2)イミド酸成分（カルボン酸無水物、ジアミン、及びこれらの反応物）以外のポリエステル形成成分（多価カルボン酸、モノカルボン酸又はこれらのアルキルエステル、及びアルコール類）を予め反応させたのち、イミド酸成分を添加してイミド化する方法などが挙げられる。

【0037】

ポリエステルイミドの合成には、さらに触媒として、テトラブチルチタネート（TBT）、テトラプロピルチタネート（TPT）等のチタン系が用いられる。テトラプロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラメチルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラヘキシルチタネート等のチタンアルコキシドが好ましく用いられる。触媒は、ポリエステルイミド原料モノマー100質量部あたり0.01~0.5質量部（合成される樹脂分の0.01~0.5質量%）配合することが好ましい。

【0038】

上記製造方法のうち、合成の簡便さという点から、(1)の方法が好ましく用いられる。具体的には、原料モノマーを系内に投入し、加熱して、80~250 で反応させる。原料モノマーの反応は、クレゾール等の有機溶剤存在下で行ってもよいし、無溶剤下で行ってもよい。イミドジカルボン酸が生成されると合成系の粘度が高くなることから、系内の制御が容易という点では溶剤存在下で合成することが好ましい。一方、無溶剤でのポリエステルイミド樹脂の合成によれば、系内におけるポリエステルイミド原料モノマーが高濃度に存在することになるため、反応の高速化、高分子量化を期待できる。なお、溶剤存在下で行う場合、溶剤希釈後、加熱し、80~250 で反応させればよい。

【0039】

反応の完了は、モノマー配合量から算出される留出水、樹脂量の計算値との一致を確認することにより知ることができる。反応完了後であっても、高分子量化したい場合などは、ゲル化しない範囲で、そのまま加熱をつづけてもよい。

【0040】

本発明で用いられるポリエステルイミド樹脂組成物は、以上のようにして合成されるポリエステルイミドを溶剤に溶解し、さらに必要に応じて硬化剤、その他の樹脂、添加剤を含んだものである。

10

20

30

40

50

## 【0041】

希釈用溶剤としては、ポリエステルイミド樹脂系ワニスに従来より用いられている公知の有機溶剤を用いることができる。具体的には、N-メチルピロリドン、クレゾール酸、m-クレゾール、p-クレゾール、フェノール、キシレノール、キシレン、セロソルブ類などのポリエステルイミド樹脂を溶解できる有機溶剤が用いられる。有機溶剤による希釈は、不揮発分（固形分）が、40～50質量%となるようにする。

## 【0042】

硬化剤としては、チタン系硬化剤、ブロックイソシアネートなどを用いることができる。

チタン系硬化剤としては、テトラプロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラメチルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラヘキシルチタネート等が挙げられる。これらのチタン系硬化剤は、単独で用いてもよいし、塗料に用いられる有機溶剤と予め混合した混合液として配合してもよい。

## 【0043】

ブロックイソシアネートとしては、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、ジフェニルメタン-3,3'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-3,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート、ベンゾフェノン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネート、トリレン-2,6-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート等が例示される。これらのうち、耐熱性を付与できるイソシアヌル環を有する化合物が好ましく用いられる。具体的には、住友バイウレタン社のCT stable、BL-3175、TPLS-2759、BL-4165などを用いることができる。

## 【0044】

ポリエステルイミド樹脂以外の樹脂、例えば、フェノール樹脂、キシレン樹脂、フェノール変性キシレン樹脂等のフェノール樹脂類、フェノキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂などを、絶縁被膜に求められる特性、例えば、耐熱性、可撓性などの向上のために、樹脂成分の30質量%以下、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下の範囲で、添加してもよい。この程度の添加であれば、加熱硬化膜の密度に与える影響、ひいては絶縁被膜の誘電率特性に与える影響は小さいからである。

## 【0045】

さらに必要に応じて、加熱硬化膜の密度、誘電率に影響の与えない範囲内で、顔料、染料、無機又は有機のフィラー、潤滑剤等の添加剤が添加されてもよい。

## 【0046】

〔絶縁電線〕

本発明の絶縁電線は、上記のようにして調製されるポリエステルイミド樹脂組成物の加熱硬化膜を絶縁被膜として用いたものである。

## 【0047】

加熱硬化膜は、ポリエステルイミド樹脂組成物を、導体又は導体上に形成された被膜（下地層）上に塗布し、加熱することにより形成される。塗布、焼付けは、従来の絶縁電線の絶縁皮膜の形成と同様な方法、条件により行うことができる。通常、300～500程度の炉内を2～4分間、通過させることにより行うことが好ましい。塗布、焼付け処理を2回以上繰り返してもよい。

## 【0048】

加熱硬化膜の厚みは、導体を保護する観点から、1～100 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは10～50 $\mu\text{m}$ である。加熱硬化膜が分厚くなりすぎると、絶縁電線の外径が大きくなり、ひいては絶縁電線を巻線したコイルの占積率が低下する傾向にあるからである。

## 【0049】

本発明の絶縁電線は、以上のようにして形成されるポリエステルイミド加熱硬化膜の密度が1.39 $\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である。ポリエステルイミド原料のOH/COOH比、イミ

10

20

30

40

50

ド/エステル比を一定にした条件下では、図1に示すように、ポリエステルイミド加熱硬化膜の密度と誘電率とがほぼ比例関係にある。現在、流通しているポリエステルイミドワニスにより形成されるポリエステルイミド加熱硬化膜の誘電率は、3.6~3.9程度である。従って、加熱硬化膜の密度を $1.39\text{ g/cm}^3$ 以下に調節することにより、現在上市されているポリエステルイミドワニスを用いて得られる絶縁被膜の誘電率より低減を図れることになる。なお、図1は、 $\text{OH}/\text{COOH} = 1.6$ 、イミド/エステル比 = 0.7の場合である。

#### 【0050】

本発明の絶縁電線に用いられる導体としては、銅や銅合金線、アルミニウム線などの金属導体が用いられる。導体の径やその断面形状は特に限定しないが、導体径が $0.4\text{ mm} \sim 3.0\text{ mm}$ のものが一般に使用できる。

10

#### 【0051】

ポリエステルイミド加熱硬化膜は、導体上に直接形成されていてもよいし、導体とポリエステルイミド樹脂製絶縁被膜との間に下地層が形成されていてもよい。下地層としては、たとえばポリウレタン系、ポリエステル系、ポリエステルイミド系、ポリエステルアミドイミド系、ポリアミドイミド系、ポリイミド系等、従来公知の種々の絶縁塗料の塗布、焼付けにより形成される絶縁膜が挙げられる。

#### 【0052】

さらに、ポリエステルイミド加熱硬化膜の上層に上塗層を設けてもよい。特に、絶縁電線の外表面に、潤滑性を付与するための表面潤滑層を設けることにより、コイル巻や占積率を上げるための圧縮加工時に電線間の摩擦により生じる応力、ひいてはこの応力により生じる絶縁皮膜の損傷を低減できるので好ましい。上塗層を構成する樹脂としては、潤滑性を有するものであればよく、例えば、流動パラフィン、固形パラフィン等のパラフィン類、各種ワックス、ポリエチレン、フッ素樹脂、シリコーン樹脂等の潤滑剤をバインダー樹脂で結着したものを挙げることができる。好ましくは、パラフィン又はワックスを添加することで潤滑性を付与したアミドイミド樹脂が用いられる。

20

#### 【実施例】

#### 【0053】

本発明を実施するための最良の形態を実施例により説明する。実施例は、本発明の範囲を限定するものではない。

30

#### 〔測定、計算方法〕

はじめに、本実施例で行なった測定、計算方法について説明する。

#### (1) 加熱硬化膜の密度

得られた各絶縁電線について、銅線を引き抜き、筒状の加熱硬化膜サンプルを取得した。この加熱硬化膜サンプルについて、メトラ製の比重測定装置を用いて、密度を測定した。なお、密度測定は、1回 $0.3 \sim 0.5\text{ g}$ の試料を3点測定し、その平均値を採用した。

#### 【0054】

#### (2) 誘電率の測定

得られた各絶縁電線について、絶縁層の誘電率を測定した。測定は図1に示すようにして行った。すなわち、絶縁電線の表面3か所に銀ペーストを塗布して作製した測定用のサンプル(塗布幅は両端2か所が $10\text{ mm}$ 、中央部分が $100\text{ mm}$ である)について、導体と銀ペースト間の静電容量をLCRメータで測定し、測定した静電容量の値と硬化膜の厚みから誘電率を算出した。

40

#### 【0055】

#### (3) 水酸基過剰率( $\text{OH}/\text{COOH}$ )

モノマーの配合量に基づき、下記式によりOH量及びCOOH量を算出し、OH量/COOH量を算出した。

$$\text{OH量} = \text{エチレングリコールのモル数} \times 2 + \text{THEICのモル数} \times 3$$

$$\text{COOH量} = \text{ジカルボン酸(TPA, NDCA, 又はCHDA)のモル数} \times 2 + \text{TMA}$$

50

のモル数 × 1

【 0 0 5 6 】

( 4 ) イミド / エステル比

モノマーの配合量に基づき、下記式によりイミド量及びエステル量を算出し、イミド / エステル比を算出した。

イミド量 = ジアミン化合物のモル数 × 2

エステル量 = ジカルボン酸 ( T P A 、 N D C A 、 又は C H D A ) のモル数 × 2 + T M A のモル数 × 1

【 0 0 5 7 】

〔 ポリエステルイミド樹脂の合成 〕

ポリエステルイミド樹脂の原料モノマーとして、下記化合物を表 1 に示すように組み合わせて、さらに、触媒としてテトラプロピルチタネート ( T P T ) を 1 . 2 g 配合して、80 まで昇温した後、80 から 1 時間かけて 1 8 0 まで昇温し、さらに 1 8 0 から 4 時間かけて 2 3 5 まで昇温し、さらに 2 3 5 で 3 時間保持した。いずれも 3 時間保持の間に反応が完了し、3 時間未満で反応完了した場合でも、その後、加熱を続けた。

【 0 0 5 8 】

なお、反応の完了は、カルボン酸と水酸基とのエステル化反応、ジアミンとカルボン酸無水物とのイミド化反応の過程で水が生成することに基づき、配合モノマー量から計算される理論水量と上記ポリエステルイミド樹脂の合成で生成した水量とが一致したことにより確認した。

【 0 0 5 9 】

a ) カルボン酸類

無水トリメリット酸 ( T M A )

テレフタル酸 ( T P A )

ナフタレンジカルボン酸 ( N D C A )

シクロヘキサンジカルボン酸 ( C H D A )

【 0 0 6 0 】

b ) アルコール類

エチレングリコール ( E G )

トリス ( 2 - ヒドロキシエチル ) シアヌレート ( T H E I C )

【 0 0 6 1 】

c ) ジアミン類

4 , 4 ' - メチレンジフェニルジアミン ( M D A )

4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル ( D P E )

9 , 9 ' - ビス ( 4 - アミノフェニル ) フルオレン ( B A P F )

1 , 3 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゼン ( A P B )

2 , 2 - ビス { 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル } プロパン ( B A P P )

【 0 0 6 2 】

配合モノマーにおける T H E I C / E G ( O H 基モル比率 ) 、水酸基過剰率 ( O H / C O O H ) 、合成されるポリエステルイミドのイミド結合とエステル結合の含有モル比率 ( イミド / エステル ) 、合成されたポリエステルイミド量を、表 1 に併せて示す。

【 0 0 6 3 】

〔 ポリエステルイミド樹脂組成物の調製 〕

上記で合成したポリエステルイミドを、S C X - 1 ( ネオケミカル株式会社の商品名で、フェノールとクレゾールの混合溶剤である ) 及びスワゾール # 1 0 0 0 ( 丸善石油株式会社の商品名で、ソルベントナフサである ) を、S C X - 1 / スワゾール = 8 0 / 2 0 の割合で混合した溶液を添加して、ポリエステルイミド濃度 5 0 質量 % となるように希釈した。このポリエステルイミド溶液に、硬化剤として、T P T ( テトラプロピルチタネート ) をクレゾールで溶解した T P T / クレゾール溶液 ( T P T 濃度 6 3 % ) 6 0 g 添加した後、1 2 0 で 2 時間混合した。ポリエステルイミド樹脂組成物 N o . 1 - 9 を調製した

10

20

30

40

50

。また、No. 8の樹脂組成物に、フェノール樹脂130gを添加混合して、樹脂組成物No. 10を調製した。

【0064】

〔絶縁電線の作製及び誘電率の測定評価〕

上記で調製したポリエステルイミド樹脂組成物No. 1-10を、銅線（直径1.0mm）に塗布し、炉温450で焼きつけて、厚み35 $\mu$ mのポリエステルイミド加熱硬化膜で絶縁被覆された絶縁電線を作成した。

作製した絶縁電線No. 1-10について、上記測定方法に基づいて、密度、誘電率を測定した。測定結果と併せて表1に示す。

【0065】

【表 1】

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
原料モノマー (g)	カルボン酸	347	347	347	347	347	347	347	347	347
	トリメリット酸無水物 (192.1)	347	347	347	347	347	347	347	347	347
ジアミン	テトラカミン酸 (166.1)	319	319	319	64	—	—	—	—	—
	NDCA (216.2)	—	—	—	—	415	—	415	415	415
	CHDA (172.2)	—	—	—	—	—	330	—	—	—
	MDA (198.3)	179	—	—	—	179	179	—	—	—
	DPE (200.2)	—	181	—	—	—	—	—	—	—
アルコール	BAPF (348.4)	—	—	315	—	—	—	—	315	—
	APB (292.3)	—	—	—	264	—	—	—	—	—
	BAPP (410.5)	—	—	—	—	—	—	371	—	371
エチレングリコール	エチレングリコール	172	172	172	172	172	172	172	172	172
	THEIC	450	450	450	450	450	450	450	450	450
パラメータ	OH/COOH	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
	イソト <sup>*</sup> /エステル	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
	THEIC/EG	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93
フェノール樹脂 (g)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	130
加熱硬化膜の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.400	1.396	1.377	1.379	1.360	1.383	1.350	1.342	1.362	1.345
硬化膜の誘電率 (ε)	3.62	3.60	3.46	3.45	3.38	3.59	3.32	3.24	3.41	3.27

原料モノマーの ( ) 内数値は、化合物の分子量を示す。

## 【0066】

ポリエステルイミド加熱硬化膜 No. 1 は従来例である。

得られたポリエステルイミド加熱硬化膜の密度と誘電率との関係を示すと、図 1 のようになった。図 1 中、白丸は、加熱硬化膜 No. 10 を示している。

図 1 から、ポリエステルイミド加熱硬化膜の密度と誘電率とは相関関係があり、密度が小さくなるほど、誘電率が低くなることがわかる。そして、ポリエステルイミド加熱硬化膜の密度が 1.39 g/cm<sup>3</sup> を超えると、誘電率は 3.60 以上であり、密度を 1.3

9 g / cm<sup>3</sup>以下とすることにより、誘電率を3.60以下にできることがわかる。

【0067】

No. 1 - 4の比較から、原料モノマーとして使用するジアミンの重量平均分子量が大きいほど、形成される加熱硬化膜の密度が小さくなる傾向にあることがわかる。またNo. 6, 7の比較から、原料モノマーの分子量だけでなく、嵩高いシクロヘキシル基を有するジカルボン酸を用いることによっても、得られる加熱硬化膜の密度が小さくなる傾向にあることがわかる。

【0068】

さらにNo. 8とNo. 10の比較から、樹脂成分の10質量%以下程度であれば、ポリエステルイミド以外の樹脂を含有する場合であっても、得られる加熱硬化膜の密度に対する影響は小さいことがわかる。

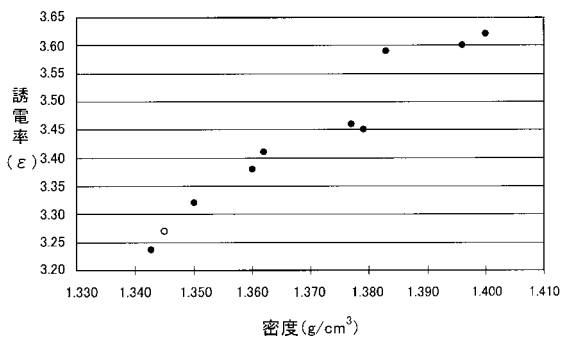
【産業上の利用可能性】

【0069】

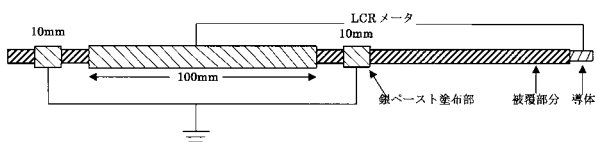
本発明の絶縁電線は、絶縁被膜として低誘電率のポリエステルイミド加熱硬化膜を用いているので、適用電圧の高い絶縁電線として好適である。

10

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 古屋 雄大

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 吉田 健吾

滋賀県甲賀市信楽町江田1074番地 住友電工ウインテック株式会社内

(72)発明者 畑中 悠史

滋賀県甲賀市信楽町江田1074番地 住友電工ウインテック株式会社内

Fターム(参考) 5G309 MA04