

(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2016-166350

(P2016-166350A)

(43) 公開日 平成28年9月15日(2016.9.15)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 8 G 59/56 (2006.01)		C O 8 G	59/56	4 J O O 2
C O 8 K 3/36 (2006.01)		C O 8 K	3/36	4 J O 3 6
C O 8 L 63/00 (2006.01)		C O 8 L	63/00	C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2016-39884 (P2016-39884)	(71) 出願人	514105011 株式会社東光高岳 東京都江東区豊洲五丁目6番36号
(22) 出願日	平成28年3月2日(2016.3.2)	(74) 代理人	100075177 弁理士 小野 尚純
(31) 優先権主張番号	特願2015-42770 (P2015-42770)	(74) 代理人	100113217 弁理士 奥貫 佐知子
(32) 優先日	平成27年3月4日(2015.3.4)	(74) 代理人	100186897 弁理士 平川 さやか
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100194629 弁理士 小嶋 俊之
		(72) 発明者	大竹 美佳 東京都江東区豊洲五丁目6番36号 株式 会社東光高岳内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及び絶縁性成形体

(57) 【要約】

【課題】植物由来のエポキシ樹脂を使用し、環境性に優れると共に、従来の石油由来のエポキシ樹脂と同等の成形条件で硬化可能であり、成形終了時の耐クラック性、及び成形体としたときの耐サーマルショック性にも優れたエポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】電力用機器に用いられるエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ化亜麻仁油、ノボラック型フェノール樹脂から成る硬化剤、3級アミン化合物から成る硬化促進剤、及び溶融石英を含有することを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

エポキシ化亜麻仁油、ノボラック型フェノール樹脂から成る硬化剤、3級アミン化合物から成る硬化促進剤、及び溶融石英を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

前記エポキシ化亜麻仁油 100 重量部に対して、前記ノボラック型フェノール樹脂が 55 ~ 70 重量部、前記第 3 級アミン化合物が 1 ~ 4 重量部、前記溶融石英が 300 ~ 500 重量部の量で配合されている請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】

前記 3 級アミン化合物が、2, 4, 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノールである請求項 1 又は 2 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のエポキシ樹脂組成物を、100 以上 130 未満の硬化温度で 20 ~ 55 時間加熱硬化させて得られることを特徴とする成形体の成形方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のエポキシ樹脂から成り、ガラス転移温度が 65 以上であり、バイオマス比率が 50 重量 % 以上であることを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電力用機器に使用可能なエポキシ樹脂組成物に関するものであり、より詳細には、植物由来エポキシ樹脂を使用し、環境負荷を低減可能であると共に、耐クラック性及び耐サーマルショック性に優れた絶縁性成形体を成形可能なエポキシ樹脂組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

電力用機器は長期にわたって高い信頼性が要求され、この電力用機器に使用可能な絶縁性組成物として、従来よりエポキシ樹脂組成物が使用されている (特許文献 1 等)。かかるエポキシ樹脂組成物から成る絶縁性組成物は優れた機械的特性及び耐熱性を備え、変成器や各種電力用機器の絶縁媒体として広く使用されている。

近年の地球温暖化に際して、電力用機器に関しても CO₂ の排出抑制や石油資源の使用量節減が求められており、各種の植物由来材料を利用して成る樹脂組成物を利用することが提案されている。

【0003】

例えば、下記特許文献 2 には、エポキシ化大豆油を主剤とする絶縁性高分子材料組成物が記載されており、この絶縁性高分子材料組成物は、生分解性を有し環境性に優れていると共に、良好な機械的物性及び電気特性を発現することが記載されている。

また下記特許文献 3 には、エポキシ樹脂、石炭灰、硬化剤を混合して成る絶縁材料を加熱硬化して得られ、高電圧機器の絶縁媒体に用いられる高電圧機器用絶縁性組成物が提案されており、エポキシ樹脂としてエポキシ化亜麻仁油を使用できることが記載されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開 2003 - 246913 号公報

【特許文献 2】特許第 4862543 号

【特許文献 3】特許第 5110689 号

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

10

20

30

40

50

上記特許文献 2 及び特許文献 3 に記載された絶縁性組成物は、主剤となるエポキシ樹脂として、植物由来のエポキシ化植物油を用いることにより、環境性が改善されていると共に、優れた絶縁性能を発現している。

しかしながら、特許文献 2 においては、硬化促進剤として用いる有機過酸化物の種類にもよるが、170 という高温条件下での硬化が必要であり、このような高温の成形条件では、コイル等の内蔵物の耐熱性の点で成形物の用途が限定的になるという問題がある。

また特許文献 3 においては、充填剤として火力発電所の副産物として生成されるフライアッシュ等の石炭灰を用いることにより、地球環境保全に貢献可能であるが、このような石炭灰は成形物の表面抵抗及び耐アーク性を低下させるおそれがあり、成形体表面に高電圧が負荷されるような製品に適用することが困難であり、やはり成形物の用途が限定的になるという問題がある。

10

【0006】

従って本発明の目的は、植物由来のエポキシ樹脂を使用し、環境性に優れていると共に、従来のエポキシ樹脂と同等の成形条件で硬化可能であり、成形終了時の耐クラック性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、優れた機械的特性及び耐熱性を有すると共に、耐サーマルショック性にも優れた絶縁性成形体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば、エポキシ化亜麻仁油、ノボラック型フェノール樹脂から成る硬化剤、3級アミン化合物から成る硬化促進剤、及び溶融石英を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物が提供される。

20

本発明のエポキシ樹脂組成物においては、

1. 前記エポキシ化亜麻仁油 100 重量部に対して、前記ノボラック型フェノール樹脂が 55 ~ 70 重量部、前記 3 級アミン化合物が 1 ~ 4 重量部、前記溶融石英が 300 ~ 500 重量部の量で配合されていること、

2. 前記 3 級アミン化合物が、2, 4, 6 - トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールであること、

が好適である。

【0008】

本発明によればまた、上記エポキシ樹脂組成物を、100 以上 ~ 130 未満の硬化温度で 20 ~ 55 時間加熱硬化させて得られることを特徴とする成形体の成形方法が提供される。

30

本発明によれば更に、上記エポキシ樹脂から成り、ガラス転移温度が 65 以上であり、バイオマス比率が 50 重量%以上であることを特徴とする成形体が提供される。

【発明の効果】

【0009】

本発明のエポキシ樹脂組成物においては、主剤として植物由来のエポキシ化亜麻仁油を使用することにより環境負荷を低減することが可能である。また、硬化剤としてノボラック型フェノール樹脂、及び硬化促進剤として 3 級アミン化合物を使用することにより、硬化物の架橋密度が高まり、機械的強度や耐熱性を向上することができると共に、硬化剤の配合量を、従来のエポキシ化亜麻仁油に用いられていた硬化剤の配合量に比して低減することが可能になり、エポキシ樹脂組成物全体のバイオマス比率が向上されている。

40

また本発明のエポキシ樹脂組成物においては成形条件を、従来の電力用機器に用いられていた植物由来でないエポキシ樹脂組成物と同程度の温度で硬化することが可能であり、その結果、硬化物のコイルなどの内蔵物との熱収縮差による内部応力を低減することが可能になり、硬化後のクラックの発生を抑制することができ、耐クラック性に優れている。また、コイル等の内蔵物の耐熱特性に応じた温度条件で成形可能であることから、種々の電力用機器に対応することができる。

更に本発明においては、充填剤として、線膨張係数が低く、耐クラック性に優れた溶融

50

石英を用いることにより、上記硬化剤及び硬化促進剤の使用と相俟って、耐サーマルショック性、すなわち急激な温度変化に対してもクラックを発生することがない性質を向上することができ、成形物表面に高電圧が負荷されるような電力用機器においても表面抵抗や耐アーク性が低下することもない。

【発明を実施するための形態】

【0010】

(エポキシ樹脂組成物)

本発明のエポキシ樹脂組成物において、主剤となるエポキシ化亜麻仁油は、植物由来の熱硬化性樹脂であり、植物由来でない石油由来のエポキシ樹脂に比して機械的強度や耐熱性に劣るものであるが、本発明においては、硬化剤としてノボラック型フェノール樹脂（以下、「フェノール系硬化剤」ということがある）、硬化促進剤として3級アミン系化合物（以下、「3級アミン系硬化促進剤」ということがある）を用いることにより、架橋密度を向上させて、機械的強度及び耐熱性を向上させることが可能になった。

本発明で用いるエポキシ化亜麻仁油は、従来可塑剤等に用いられていた市販のものを使用することができ、これに限定されないが、エポキシ当量が175～185 g / e q の範囲にあるものを好適に用いることができる。

【0011】

硬化剤として用いるノボラック型フェノール樹脂としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂等を例示することができるが、特にフェノールノボラック樹脂を好適に用いることができる。

ノボラック型フェノール樹脂は、これに限定されないが、水酸基当量が100～110 g / e q の範囲にあることが好適である。また溶融時(120)の粘度が3 Pa・s 以下であることが好ましい。このように低粘度のノボラック型フェノール樹脂を用いることにより、成形加工性を向上させることができる。

フェノール系硬化剤の配合量は、用いるエポキシ化亜麻仁油のエポキシ当量に対するフェノール性水酸基当量から決定することができ、エポキシ基と水酸基の比が0.9～1.2の範囲にあることが好ましく、これにより十分な硬化特性を得ることができ、電力用機器に要求される機械的強度及び耐熱性を得ることが可能になる。

具体的には、エポキシ化亜麻仁油100重量部に対して、55～70重量部、特に59～70重量部の量で配合することが好適である。

【0012】

本発明においては、硬化促進剤として、3級アミン化合物を用いる。これによりエポキシ化亜麻仁油のエポキシ基とフェノール系硬化剤の水酸基との反応を促進させ、成形時間を低減させることが可能になる。

このような3級アミン化合物としては、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等を例示することができるが、本発明においては、特に2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールを好適に用いることができる。

3級アミン系硬化促進剤は、成形プロセス条件にもよるが、例えば2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールの場合、エポキシ化亜麻仁油100重量部に対して、1～4重量部、特に2～3重量部の量で配合することが好適である。3級アミン系硬化促進剤の配合量が上記範囲にあることにより、電力用機器に要求される機械的強度及び耐熱性を得ることが可能になる。

【0013】

本発明においては、充填剤として溶融石英を用いる。

溶融石英の平均粒径は、これに限定されないが、10～30 μmの範囲にあることが望ましい。また溶融石英は、シラン処理が施されていてもよい。

溶融石英は、エポキシ化亜麻仁油100重量部に対して、300～500重量部、特に300～475重量部の量で配合することが、線膨張率を好適な範囲に維持し、成形体の

10

20

30

40

50

耐熱性及び耐クラック性を向上することができる。

【0014】

(成形体)

本発明においては、上述したエポキシ樹脂組成物を、100 以上130 未満の温度、特に100～125 の温度で、20～55時間、好適には24～55時間加熱した後、徐冷する。最も好適には120 で48時間加熱した後徐冷し、徐冷時間を含めて合計62時間加熱する。これにより、クラックの発生のない絶縁性成形体を効率よく成形することができる。このように本発明のエポキシ樹脂組成物においては、植物由来でないエポキシ樹脂を用いた場合と同程度の温度と時間で硬化させることが可能であり、これによりクラックの発生がない成形体を成形できると共に、成形後の急激な温度変化に対してもクラックを発生し難い成形体を成形することが可能になる。

10

【0015】

上記成形条件で成形された本発明の成形体(硬化物)は、ガラス転移温度(JIS K 7121準拠)が65 以上、曲げ強度(JIS K 7171準拠)が90MPa以上、線膨張率(JIS K 7197準拠)が45(ppm/)以下、絶縁破壊強さ(JIS K 6911準拠)が20kV/mm以上の範囲にあることが好適であり、これにより電力用機器に好適に用いることができる。

【実施例】

【0016】

本発明を実施例に基づいて説明する。尚、本発明の範囲は実施例の記載に限定されない。

20

(実施例1～6、比較例1～8)

表1に示す材料を用いて、表2(実施例)及び表3(比較例)に示す組成のエポキシ樹脂組成物を調製した。

外径50mm、高さ15mmの円筒状の型を用い、型中心にM24スプリングワッシャを配置した後、調製されたエポキシ樹脂組成物を充填し、表4に示す成形条件で、円筒状成形体を成形した。

【0017】

(各種物性値の測定)

得られた成形体について、ガラス転移温度、曲げ強度、線膨張率、絶縁破壊強さを、上述したJIS規格に準拠して測定した。結果を表2及び表3に示す。

30

【0018】

(バイオマス比率)

充填剤を除いた樹脂成分において、植物由来成分の重量比率を算出した。結果を表2及び表3に示す。

【0019】

(耐クラック性の評価方法)

成形終了時にクラックの発生の有無を目視により確認した。結果を表2及び表3に示す。

40

【0020】

(耐サーマルショック性の評価方法)

成形終了時にクラックを発生していない成形体について、以下の試験方法により耐サーマルショック性の評価を行った。

熱槽溶媒として水、冷槽溶媒としてエタノールを用い、表5に示す温度の熱槽及び冷槽を準備し、成形体(n=5)を入れたカゴを、熱槽と冷槽に交互に表5に示す順序で10分間浸漬した。尚、浸漬中の溶媒温度は規定温度±3 以内に保持した。成形体が熱槽と冷槽とを移動する時間は1分間とし、その間にクラックの有無を確認した。結果を表2及び表3に示す。

尚、表2及び表3における耐サーマルショック性(耐クラック性)の評価の表記は、現行石油由来エポキシ樹脂を使用した比較例4(100 から0 の冷槽に浸漬された際に

50

クラックが発生)を基準として、以下のように表記した。

：基準より良好

：基準と同等

×：基準より劣る(成形終了時にクラックが発生)

【 0 0 2 1 】

【 表 1 】

主剤	新日本理化(株)製 サンソサイザー E-9000H	エポキシ化亜麻仁油
	ナガセケムテックス(株)製 EPOXY RESIN CY225	エポキシ樹脂
硬化剤	群栄化学工業(株)製 PS-4271	フェノール樹脂
	ナガセケムテックス(株)製 HARDENER HY225	酸無水物
充填剤	新日鉄住金マテリアルズ(株) マイクロンカンパニー製 非晶質シリカ S-COX31T	熔融石英
	(株)龍森製 クリスタライト A-1	結晶性石英
硬化促進剤	東京化成工業(株)製 2,4,6-トリス(ジメチル アミノメチル)フェノール	3級アミン系 硬化促進剤
	ナガセケムテックス(株)製 ベンジルジメチルアミン DY062	3級アミン系 硬化促進剤
	四国化成工業(株)製 2-エチル-4-メチルイミダゾール 2E4MZ	イミダゾール系 硬化促進剤

10

20

30

【 0 0 2 2 】

【 表 2 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
主剤	エポキシ化亜麻仁油(phr)	100	100	100	100	100
	エポキシ樹脂(phr)	—	—	—	—	—
硬化剤	フェノール樹脂(phr)	59	70	59	59	70
	酸無水物(phr)	—	—	—	—	—
充填剤	溶融石英(phr)	400	400	300	450	475
	結晶性石英(phr)	—	—	—	—	—
硬化促進剤	2,4,6-トリス(ジメチル アミノメチル)フェノール(phr)	2	2	2	2	2
成形条件	120°C/48h+ 120°C ↓ 40°C/14h	120°C/48h+ 120°C ↓ 40°C/14h	120°C/48h+ 120°C ↓ 40°C/14h	100°C/55h+ 100°C ↓ 40°C/14h	120°C/48h+ 120°C ↓ 40°C/14h	125°C/24h+ 125°C ↓ 40°C/14h
成形時間合計(h)	62	62	62	69	62	40
硬化物特性	ガラス転移温度(°C)	73.2	71.3	73.8	67.0	70.4
	曲げ強度(MPa)	113.5	109.5	99.7	98.9	117.9
	線膨張率(ppm/°C)	36.7	34.3	36.0	43.4	32.1
	耐サーマルシヨック性 (耐クラック性)	○	◎	◎	◎	◎
	絶縁破壊強さ(kV/mm)	25	22	23	23	22
	バイオマス比率(wt%)	62	58	62	58	58

【 0 0 2 3 】

10

20

30

【 表 3 】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
主剤	100	100	100	-	100	100	100	100
硬化剤	-	-	-	100	-	-	-	-
充填剤	-	-	-	-	50	59	70	59
	86.5	86.5	86.5	80	-	-	-	-
	480	480	-	-	400	400	400	400
	-	-	270	270	-	-	-	-
	-	-	-	-	2	0.5	2	-
	0.5	1	1	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	4
成形条件	80°C/48h+ 80°C↑100°C /1h+ 100°C/48h+ 100°C↓20°C /24h	80°C↑130°C /1h+ 130°C/20h+ 130°C↓40°C /14h	80°C↑130°C /1h+ 130°C/20h+ 130°C↓40°C /14h	80°C/16h+ 80°C↑130°C /3.5h+130°C /24h 130°C↓40°C /14h	120°C/48h+ 120°C↓ 40°C/14h	120°C/55h+ 120°C↓ 40°C/14h	130°C/20h+ 130°C↓ 40°C/14h	120°C/48h+ 120°C↓ 40°C/14h
成形時間合計(h)	121	35	35	57.5	62	69	34	62
硬化物特性	ガラス転移温度(°C)	67.6	68.0	73.8	72.8	63.0	67.9	80.9
	曲げ強度(MPa)	107.7	105.0	107.0	92.6	90.0	104.6	101.1
	線膨張率(ppm/°C)	35.5	35.5	52.8	38.5	45.3	34.9	30.8
	耐サーマルシヨック性 (耐クラック性)	◎	×	×	×	×	×	×
	絶縁破壊強さ(kV/mm)	-	-	22	22	23	23	23
	バイオマス比率(wt%)	53	53	53	66	63	58	61

【 0 0 2 4 】

10

20

30

40

【 表 4 】

成形条件	昇温	実施例1	比較例1	比較例2、3	比較例4	比較例6	比較例7
	一次硬化	-	80℃一定 /48h	80℃から 130℃/1h	80℃一定 /16h	-	-
	昇温	120℃一定 /48h	80℃から 100℃/1h	130℃一定 /20h	80℃から 130℃ /3.5h	120℃一定 /55h	130℃一定 /20h
	二次硬化	120℃一定 /48h	100℃一定 /48h		130℃一定 /24h		
	徐冷	120℃から40℃/14h	100℃から 40℃/14h	125℃から 40℃/14h	130℃から 40℃/14h	120℃から 40℃/14h	130℃から 40℃/14h
	成形時間合計(h)	62	69	40	121	35	57.5

【 0 0 2 5 】

【 表 5 】

槽	温度(℃)	浸漬時間 (min)
	室温	
熱	100	10
冷	0	10
熱	100	10
冷	-10	10
熱	100	10
冷	-20	10

【 0 0 2 6 】

(考 察)

実施例 1 の成形体は、石油由来のエポキシ樹脂と比較して機械的強度に劣る植物由来のエポキシ化亜麻仁油を用いていながら、比較例 4 の石油由来のエポキシ樹脂を用いたエポキシ樹脂組成物から成る成形体と同程度の物性、耐クラック性及び耐サーマルショック性を有していることがわかる。

エポキシ化亜麻仁油を用いた場合でも、硬化剤としてフェノール系硬化剤、3 級アミン系硬化促進剤、或いは溶融石英を用いていない場合には、満足する成形体を得られていないことが明らかである（比較例 2 及び 3）。また成形終了時にクラックを発生しない成形条件とするためには、成形時間が非常に長くなり生産性に劣ることが明らかである（比較例 1）。

10

【 産 業 上 の 利 用 可 能 性 】

【 0 0 2 7 】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、環境負荷が低減された植物由来のエポキシ樹脂を用いていながら、石油由来のエポキシ樹脂と同程度の温度と時間で硬化させることが可能であることから、内蔵物の種類にかかわらず成形可能であり、種々の電力用機器に使用することができる。

しかもこのエポキシ樹脂組成物を硬化して成る成形体は、耐熱性及び機械的強度に優れ、耐サーマルショック性にも優れており、長期にわたって優れた特性を維持でき、電力用機器に有効に使用できる。

20

フロントページの続き

(72)発明者 山下 太郎

東京都江東区豊洲五丁目6番36号 株式会社東光高岳内

Fターム(参考) 4J002 CD021 DJ016 FD016 GQ01

4J036 AJ05 BA02 BA03 DA05 DB05 DC05 FA05 FB08 HA12