

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4798848号
(P4798848)

(45) 発行日 平成23年10月19日(2011.10.19)

(24) 登録日 平成23年8月12日(2011.8.12)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 63/00 (2006.01)
 C O 8 G 59/42 (2006.01)
 C O 8 K 3/22 (2006.01)
 C O 8 K 3/34 (2006.01)
 C O 8 K 9/04 (2006.01)

C O 8 L 63/00 C
 C O 8 L 63/00 A
 C O 8 G 59/42
 C O 8 K 3/22
 C O 8 K 3/34

請求項の数 7 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-605676 (P2000-605676)
 (86) (22) 出願日 平成12年3月6日(2000.3.6)
 (65) 公表番号 特表2002-539313 (P2002-539313A)
 (43) 公表日 平成14年11月19日(2002.11.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2000/001954
 (87) 国際公開番号 W02000/055254
 (87) 国際公開日 平成12年9月21日(2000.9.21)
 審査請求日 平成19年1月17日(2007.1.17)
 (31) 優先権主張番号 485/99
 (32) 優先日 平成11年3月16日(1999.3.16)
 (33) 優先権主張国 スイス(CH)

(73) 特許権者 300052420
 ハンツマン アドバンスド マテリアルズ
 (スイツァランド) ゲーエムベーハ
 ー
 HUNTSMAN ADVANCED M
 ATERIALS (SWITZERLA
 ND) GMBH
 スイス国, 4057 バーゼル クリベッ
 クシュトラーセ 200
 (74) 代理人 100068618
 弁理士 粁 経夫
 (74) 代理人 100093193
 弁理士 中村 壽夫
 (74) 代理人 100104145
 弁理士 宮崎 嘉夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 特別な性質の組合せを有する硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 25 において液体であり 20,000 mPa・s 以下の粘度を有する脂環式エポキシ樹脂およびその中に懸濁したコア/シェル-ポリマー、(b) ポリカルボン酸無水物および(c) 充填剤を含む硬化性エポキシ樹脂組成物であって、

前記コア/シェル-ポリマーは前記脂環式エポキシ樹脂に基づいて1ないし30重量%含まれてなり、

前記ポリカルボン酸無水物は前記脂環式エポキシ樹脂のエポキシ当量あたり0.8ないし1.6の無水物基当量となる量で含まれてなり、

該組成物は2種の異なる充填剤(c1)および(c2)が含有されていることにより耐燃性であり、

該充填剤(c1)は未処理、熱前処理および/またはシラン化された水酸化アルミニウムを含み、

該充填剤(c2)は石英粉又は珪灰石を含み、

充填剤(c1)および(c2)の量割合は成分(a)、(b)、(c1)および(c2)の合計量に基づいて全部で58ないし73重量%であり、

該充填剤(c1)対(c2)の重量比は1:3ないし1:1である

ことを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

前記充填剤(c1)および(c2)の量割合は、63ないし68重量%であり、前記充填

10

20

剤 (c 1) 対 (c 2) の重量比は、1 : 2 . 3 ないし 1 : 2 であることを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルを含有する請求項 1 または 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

固体のコア / シェル - ポリマーを含有する請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の組成物が硬化されることを特徴とする架橋された製品。

10

【請求項 6】

請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の組成物の、電気線コイルの含浸のための、注型用樹脂としての使用。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の組成物の、乾式変圧器の製造のための、注型用樹脂としての使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は硬化性組成物、そのたとえば乾式変圧器 (Trockentrasformatoren)、およびその他の電気部品の製造のための注型用樹脂としての使用、ならびに該組成物の硬化により架橋されて得られ、同時に良好な耐燃性、高い機械的強度および高い使用温度での低い誘電損のような特徴を有する点で優れている製品に関する。

20

【0002】

乾式変圧器 (約 40 kV までの変圧領域) はその外被が電気絶縁性の合成樹脂からなる巻き線を有している。この合成樹脂の被膜は絶縁体の他に巻き線の機械的強度に寄与し、かつ耐燃特性を有していなければならない。

【0003】

高出力変圧器用外被樹脂の臨界ファクターは可燃性に対する酸素指数、その誘電正接 $\tan \delta$ が 50 Hz で 25 % になる温度、および温度変化安定性の尺度としての所定の亀裂指数値 (Rissindexwert) である。

30

【0004】

乾式変圧器の注型のための耐燃性注型用樹脂はよく知られており、一般にビスフェノール A - エポキシ樹脂、補強充填剤および耐燃剤を基材としている。すなわち米国特許第 3, 202, 947 号には液状ビスフェノール - A - ジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸、水和された酸化アルミニウムおよびトリス (クロロアルキル) ホスフェートを含有する乾式変圧器用の耐燃性組成物が記載されている。

【0005】

脂環式樹脂系も同様に公知である。米国特許第 4, 009, 141 号には選択された脂環式エポキシ樹脂およびジカルボン酸無水物からなる電気絶縁性の硬化性組成物が記載されていて、この組成物は高充填度のケイ酸ジルコニウムで補強され、追加の第 2 の充填剤として微細に分割された水和酸化アルミニウムを含有している。この組成物は、たとえば金属製変圧器部品のような被覆すべき絶縁性電気部品または変圧器ブッシング [Durchführungen (「transformer bushings」)] に適している。

40

【0006】

乾式変圧器用の硬化性耐燃性組成物はフランス特許第 2, 630, 578 B 1 号明細書にも記載されている。この組成物は樹脂、硬化剤および補強添加剤からなる全組成物に基づいて、少なくとも 20 重量 % の前処理された水酸化アルミニウムを含有している。これに関して前処理とは熱処理により水酸化アルミニウムから水を除去する前の元の重量に対して約 0 . 5 ないし 10 重量 % の水が除去されることを意味する。

50

【0007】

上記系においては誘電正接 $\tan \delta$ は高温で著しく増大するので、上記系は高い使用温度の変圧器には適していない。

【0008】

したがって、同時に耐燃性、低い誘電損および良好な機械的性質、特に良好な亀裂挙動 (Rissverhalten) という特長を有する注型用樹脂処方及要求される。

【0009】

上記課題は、たとえばヨーロッパ特許第 0, 578, 613 A 2 号明細書に記載されているようなコア/シェルポリマーを含有する脂環式系を使用することによって解決することができた。特定の充填剤を特定の比率および特定の割合で添加することにより、低い脆性および低い $\tan \delta$ 値、そして特に良好な耐燃性の点で優れた注型用材料の得られることがわかった。

【0010】

したがって、本発明の対象は、

(a) 室温 (RT) で液体の脂環式エポキシ樹脂およびその中に懸濁したコア/シェル (core/shell) - ポリマー、

(b) ポリカルボン酸無水物、および

(c) 充填剤

を含有する硬化性組成物であって、上記組成物は 2 種の異なる充填剤 (c1) および (c2) が含有されていることにより耐燃性であり、充填剤 (c1) は室温 (RT) から始まって上昇する温度で水を放出することができる性質のものであり、充填剤 (c1) および (c2) の量割合は成分 (a)、(b)、(c1) および (c2) の合計量に基づいて全部で 58 ないし 73 重量%であり、充填剤 (c1) 対 (c2) の重量比は 1 : 3 ないし 1 : 1 であることを特徴とする組成物である。

【0011】

本発明の組成物は、加熱によって硬化することのできる中粘度ないし高粘度の樹脂系である。硬化した状態では約 80 ないし 140 のガラス転移温度で比較的高い剛性を有する熱硬化性材料である。

【0012】

「脂環式エポキシ樹脂」の概念は本発明の範囲内において脂環式構造単位を有するすべてのエポキシ樹脂のことであり、すなわち脂環式グリシジル化合物、および - メチルグリシジル化合物、ならびにシクロアルキレンオキシドを基材とするエポキシ樹脂を包含する。「室温 (RT) で液体」とは 25 において液体でそれぞれ低粘度、ないし中粘度 (約 20, 000 mPa·s 以下の粘度) の注型可能な化合物を意味する。

【0013】

適している脂環式グリシジル化合物および - メチルグリシジル化合物は脂環式ポリカルボン酸、たとえばテトラヒドロフタル酸、4 - メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、3 - メチルヘキサヒドロフタル酸および 4 - メチルヘキサヒドロフタル酸のグリシジルエステルおよび (- メチルグリシジルエステルである。

【0014】

他の適している脂環式エポキシ樹脂は脂環式アルコール、たとえば 1, 2 - ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 3 - ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 4 - ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、1, 1 - ビス (ヒドロキシメチル) シクロヘキセ - 3 - エン、ビス (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) メタン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) プロパンおよびビス (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) スルホンのジグリシジルエーテルおよび - メチルグリシジルエーテルである。

【0015】

シクロアルキレンオキシド構造を有するエポキシ樹脂の例はビス (2, 3 - エポキシシクロペンチル) エーテル、2, 3 - エポキシシクロペンチルグリシジルエーテル、1, 2 - ビス (2, 3 - エポキシシクロペンチル) エタン、ビニルシクロヘキセンジオキシド、3

10

20

30

40

50

、4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3'、4' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル - 3'、4' - エポキシ - 6' - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、およびビス(3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル)アジペートである。

【0016】

好ましい脂環式エポキシ樹脂はビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル)メタンジグリシジルエーテル、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンジグリシジルエーテル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、4 - メチルテトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、4 - メチルヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステール、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3'、4' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、および特にヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルである。

10

【0017】

脂環式エポキシ樹脂は脂肪族エポキシ樹脂と組合わせて使用することもできる。「脂肪族エポキシ樹脂」としては不飽和脂肪酸エステルのエポキシ化生成物を使用することができる。炭素原子12ないし22個で30ないし400のヨウ素価を有するモノ脂肪酸またはポリ脂肪酸、たとえばラウロレイン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、油酸、ガドレイン酸、エルカ酸、リシノール酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、リカン酸、アラキドン酸およびイワシ酸から誘導されたエポキシ含有化合物が使用されることが好ましい。たとえば大豆油、アマニ油、エノ油、桐油、オイチシカ(oiticia)油、サフロール油、ケシ油、麻実油、綿実油、ヒマワリ油、セイヨウナタネ油、多価不飽和トリグリセライド、タカトウダイー栽培物(Euphorbia-Gewachsen)からのトリグリセライド、落花生油、オリーブ油、オリーブ種油、扁桃油、カボック油、ハシバミ実油、杏仁油、ブナ実油、ハウチワマメ油、トウモロコシ油、ゴマ油、ブドー種油、ラレマンチア(lallemantia)油、ヒマシ油、ニシン油、イワシ油、メンヘーデン油、鯨油、トール油およびそれらの誘導体のエポキシ化生成物が適している。

20

【0018】

さらにこれらの油の後の、脱水素化反応によって得ることのできる高級不飽和誘導体も適している。

【0019】

上記化合物の不飽和脂肪酸エステルのオレフィン性二重結合は既知の方法により、たとえば過酸化水素、場合により触媒の存在下で、アルキルヒドロパーオキサイドまたは過酸、たとえば過ギ酸または過酢酸との反応によってエポキシ化することができる。

30

【0020】

本発明の範囲内において、完全にエポキシ化された油、およびまだ遊離している二重結合を含有した部分的にエポキシ化された誘導体を成分(a)に使用することができる。

【0021】

エポキシ化され大豆油およびエポキシ化されたアマニ油が使用されることが好ましい。

【0022】

脂環式エポキシ樹脂を脂肪族エポキシ樹脂と組合わせて使用するときは、脂環式成分対脂肪族成分の好ましい重量比は1:0ないし0.6:0.4である。

40

【0023】

本発明によって使用される脂環式エポキシ樹脂は、粘性付与剤として、いわゆるコア/シェル-ポリマーを懸濁した形で含有している。この場合、粘性付与剤は出発状態で液体または固体であり得る。粘性付与剤は、それぞれのエポキシ樹脂のエポキシ基と反応することのできる反応基を持っていてはならない。固体の粘性付与剤を使用することが好ましい。固体の粘性付与剤は、粘性付与相の粒径(Teilchengroesse)および部分が懸濁物中に与えられるという利点をもたらす。液体粘性付与剤の場合には、これに対してエポキシ樹脂による硬化の間必要な第2の相が形成される。

【0024】

50

コア/シェル - ポリマーは一般にエポキシ樹脂中に溶解しないエラストマー材料からなる軟かい核 (コア) を有している。次いでエポキシ樹脂と反応する基を有しないポリマー材料からなるシェル (shell) がグラフトされる。

【 0 0 2 5 】

コア材料として使用することのできるエラストマーの例はポリブタジエン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルおよびそれらのポリスチレン、ポリアクリロニトリルまたはポリサルファイドとのコポリマーまたはターポリマーである。

【 0 0 2 6 】

ポリマーシェル材料の例はポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート - および - メタクリレートホモ - 、 - ジ - または - ターポリマーまたはスチレン/アクリロニトリル/グリシジルメタクリレート - ターポリマーである。

10

【 0 0 2 7 】

懸濁物は固体のコア/シェルポリマーを含有していることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

このようなコア/シェル粒子の大きさは 0 . 0 5 ないし 3 0 μm 、好ましくは 0 . 0 5 ないし 1 5 μm である。特に 1 μm 以下の大きさのコア/シェル粒子が使用される。

【 0 0 2 9 】

コア/シェルポリマーはたとえば米国特許 A - 4 , 4 1 9 , 4 9 6 号またはヨーロッパ特許 A - 0 , 0 4 5 , 3 5 7 号に記載された方法によって製造することができる。

【 0 0 3 0 】

20

ポリブタジエンまたはポリブタジエン/ポリスチレンからなる核を含有しているコア/シェルポリマーを使用するのが特に好ましい。このコア材料は一部分だけ架橋していることが好ましい。他のコア材料はポリアクリレートおよび - メタクリレート、特にポリアクリル酸およびポリメタクリル酸エステルおよびそれらのジ - またはタ - ポリマーである。

【 0 0 3 1 】

シェルは、メチルメタクリレート、メタクリル酸シクロヘキシルエステル、アクリル酸ブチルエステル、スチレンおよびメタクリロニトリルを基材とするポリマー、特にポリメチルメタクリレートを基材とするポリマーからなることが特に好ましい。本発明による脂環式、または脂肪族エポキシ樹脂を含有する懸濁物中の粘性付与剤の量はエポキシ樹脂に基づいて好ましくは 1 ないし 3 0 重量%、特に 5 ないし 1 0 重量% である。

30

【 0 0 3 2 】

本発明の組成物を硬化させるためには、ポリカルボン酸無水物が使用される。

【 0 0 3 3 】

ここで線状脂肪族ポリマー無水物、たとえばポリセバシン酸無水物またはポリアゼライン酸無水物、または環式カルボン酸無水物が重要である。

【 0 0 3 4 】

環式カルボン酸無水物が特に好ましい。

【 0 0 3 5 】

環式カルボン酸無水物の例は無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、アルケニル置換コハク酸無水物、無水ドデシニルコハク酸、無水マレイン酸、無水トリカルバリル酸、無水マレイン酸のシクロペンタジエンまたはメチルシクロペンタジエンとの付加物、リノール酸の無水マレイン酸との付加物、アルキル化エンドアルキレンテトラヒドロフタル酸無水物、無水メチルテトラヒドロフタル酸および無水テトラヒドロフタル酸であり、ここで最後の 2 つの異性体混合物が特に適している。無水ヘキサヒドロフタル酸および無水メチルヘキサヒドロフタル酸が特に好ましい。

40

【 0 0 3 6 】

本発明による組成物は、場合により追加的に硬化促進剤を含有することができる。適している促進剤は当業者にとって既知である。例としてアミン、特に第三アミンの三塩化ホウ素、または三フッ化ホウ素との錯体が挙げられ、第三アミンはたとえばベンジルジメチルアミンであり、尿素誘導体は、たとえば N - 4 - クロルフェニル - N ' , N ' - ジメチル

50

尿素（モヌロン）、場合により置換されたイミダゾール、たとえばイミダゾールまたは２-フェニルイミダゾールが挙げられる。好ましい促進剤は第三アミン、特にベンジルジメチルアミンであり、エポキシ化油を含有する前記組成物に対してはイミダゾール（たとえば１-メチルイミダゾール）である。

【００３７】

硬化剤および場合により硬化促進剤は通常有効な量、すなわち本発明による組成物を硬化するのに十分な量で使用される。各成分樹脂系／硬化剤／促進剤の比率は使用される化合物の種類、必要な硬化速度および最終生成物の所望の性質に依存するが、これは当業者は容易に確かめることができる。一般にエポキシ当量当たり０．４ないし１．６、好ましくは０．８ないし１．２の無水物基当量が使用される。

10

【００３８】

硬化促進剤は通常はエポキシ樹脂１００重量部当たり０．１ないし２０重量部の量で使用される。

【００３９】

本発明による組成物は成分（ｃ１）として耐燃性の充填剤を含有する。この組成物は、室温から始まって上昇する温度で水を放出することができる性質を持つことにより、耐燃特性が示される。したがって、たとえば高温で水を放出しながら分解する水酸化アルミニウム、含水マグネシアまたはホウ化亜鉛またはその他の物質が適している。

【００４０】

水酸化アルミニウムを使用するのが好ましい。ここで未処理のおよび熱前処理されたそして／またはシラン化された $Al(OH)_3$ が重要である。この関連における熱前処理とは熱処理により、水除去前の元の重量に対して好ましくは約０．５ないし約１０重量％の水が水酸化アルミニウムから除去されることを意味する。このための方法はフランス特許第２，６３０，５７８Ｂ１号明細書に記載されている。

20

【００４１】

所望の機械的強度を得るために、出発樹脂はさらに（ｃ１）とは異なる充填剤（ｃ２）の添加により機械的に強化される。強化材料（ｃ２）としては、たとえばガラス繊維または炭素繊維が適している。成分（ｃ２）としては、さらにたとえば次のものが挙げられる：金属粉、木粉、ガラス粉、ガラス球、半金属酸化物、金属酸化物、たとえば SiO_2 （ケイ砂、石英粉、シラン化石英粉、石英物粉（Quarzgutmehl）、シラン化石英物粉）、酸化アルミニウム、酸化チタンおよび酸化ジルコニウム、半金属 - および金属窒化物、たとえば窒化ケイ素、窒化ホウ素および窒化アルミニウム、半金属 - および金属炭化物（ SiC および炭化ホウ素）、金属炭酸塩（ドロマイト、白亜、 $CaCO_3$ ）、金属硫酸塩（パライト、石膏）、鉱石粉、主としてケイ素塩からなる天然または合成鉱物、たとえばゼオライト（特にモレキュラーシーブ）、タルク、雲母、カオリン、珪灰石（Wollastonit）、シラン化された珪灰石等。

30

【００４２】

好ましい充填剤（ｃ２）は石英粉、シラン化された石英粉、珪灰石およびシラン化された珪灰石、およびこれらの単独または組合わせである。

【００４３】

珪灰石はミクロン範囲の粒径を有する針状形態の式 $Ca_3[Si_3O_9]$ で表される状態に産出するケイ酸カルシウムである。人工的に製造された珪灰石も針状形態を示す。珪灰石はたとえばNyco社の商品NyadTMとして商業的に入手することができる。

40

【００４４】

成分（ｃ１）および（ｃ２）の重量％の量割合は成分（ａ），（ｂ），（ｃ１），および（ｃ２）の合計量に基づいて合計５８ないし７３重量％，好ましくは６３ないし６８重量％であり、充填剤（ｃ１）対（ｃ２）の重量比は１：３ないし１：１、好ましくは１：２．３ないし１：２である。

【００４５】

場合により追加的に、樹脂と充填剤との間の主として静電的に相互に働く力およびそれに

50

よって引き起こされる高い粘度を減少させる湿潤および分散剤を充填剤 (c 1) および (c 2) に使用することができる。

【 0 0 4 6 】

湿潤剤および分散剤は成分 (a) および (b) の合計量に基づいて好ましくは約 0 . 1 ないし 2 . 0 重量 % の量で使用される。

【 0 0 4 7 】

上記充填剤 (c 1) および (c 2) そして場合により湿潤剤および分散剤のほかに、硬化性混合物はさらに通常の添加剤、たとえば酸化防止剤、光保護剤、結晶水含有充填剤、軟化剤、染料、顔料、殺真菌剤、チキソトロピー剤、消泡剤、帯電防止剤、滑剤、沈殿防止剤、潤滑剤および離型助剤を含有することができる。

10

【 0 0 4 8 】

本発明の組成物は既知の方法に従い、既知の混合装置、たとえば攪拌機、混練機、およびローラによって製造することができる。

【 0 0 4 9 】

本発明による混合物の硬化は既知の方法に従い、1段階、2段階または多段階で行うことができる。硬化は一般に 6 0 ないし 2 0 0 、特に 8 0 ないし 1 8 0 の温度まで加熱することによって行われる。2段階または多段階で硬化することは、間隔をおいてそれぞれを順次高い温度で硬化することを意味する。

【 0 0 5 0 】

したがって、本発明の対象はさらに本発明の組成物の硬化によって得られる架橋された製品である。

20

【 0 0 5 1 】

実施例

以下に4つの比較例と3つの本発明実施例にしたがって製造方法、組成物および試験結果を示す。それぞれの量は表1に記載する。それぞれ樹脂予備混合物および硬化剤予備混合物を製造する。次にこの2つの混合物を一緒にして全体混合物にし、それについてそれぞれ試験体を注型成形し、硬化し、測定する。一般的な工程を詳述する：

【 0 0 5 2 】

樹脂予備混合物：

それぞれの樹脂予備混合物に各成分を混合容器内で添加し、圧力 1 m b a r および温度 5 0 で1時間混合する。

30

【 0 0 5 3 】

硬化剤予備混合物：

同様に各硬化剤予備混合物を混合容器内で一緒にし、圧力 1 m b a r および温度 5 0 で1時間完全に混合する。

【 0 0 5 4 】

全体混合物：

それぞれの全体混合物を製造するためにそれぞれの樹脂 - および硬化剤予備混合物を圧力 1 m b a r および温度 5 0 で20分間完全に混合する。

【 0 0 5 5 】

40

硬化 / 試験体

試験体を製造するためにそれぞれの全体混合物を 1 0 0 に予熱した金型に満たし、続いて先ず 1 0 0 で2時間、そして次に 1 4 0 で10時間硬化する。こうして製造された試験体に表1に記載の測定値を確認した。

【 0 0 5 6 】

実施例に使用された次に挙げた樹脂および硬化剤はすべてCiba Spezialitätenchemieからのものである。

【 0 0 5 7 】

樹脂 (記号 E = エポキシ含有量 ; 当量 / k g 、 V = 粘度 ; m P a · s)

1 = ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルを基材とする液体脂環式エポキシ樹脂 ;

50

E : 5 . 8 ないし 6 . 1 ; V : 7 0 0 ないし 1 , 0 0 0

2 = ビスフェノール - A - エポキシ樹脂 9 0 重量 % およびポリオキシプロピレングリコール - ジグリシジルエーテルからなる液体混合物 ; E : 4 . 9 ないし 5 . 4 ; V = 4 , 2 0 0 ないし 5 , 7 0 0

3 = ビスフェノール - A - エポキシ樹脂 ; E : 5 . 1 ないし 5 . 3 ; V : 8 , 5 0 0 ないし 1 5 , 0 0 0

4 = メタクリル酸メチルエステルおよびポリブタジエンラテックス (1 : 1) を基材とするコア / シェル部分 1 0 % を有する、樹脂 1 と同じ液体脂環式エポキシ樹脂 ; E : 5 . 2 ないし 5 . 5 ; V : 3 , 5 0 0 ないし 5 , 0 0 0

【 0 0 5 8 】

10

硬化剤

1 = 無水ヘキサヒドロフタル酸

2 = (無水メチルヘキサヒドロフタル酸 / 無水ヘキサヒドロフタル酸 / 無水メチルテトラヒドロフタル酸 = 7 0 : 1 5 : 1 5 p b w) を基材とし、コハク酸およびポリエチレングリコール (4 0 0 g / モル) から得た半エステル 3 8 重量 % を含有するアミンで促進された硬化剤配合物 (Amin-beschuleunigte Haerterformulierung)

3 = 無水メチルテトラヒドロフタル酸およびテトラヒドロフタル酸とポリプロピレングリコール (4 0 0 g / モル) から得た半エステル 5 0 重量 % からなり、無水物当量が 2 . 6 ないし 3 当量 / k g の促進された配合物

4 = 無水ヘキサヒドロフタル酸および無水メチルヘキサヒドロフタル酸の混合物 (7 0 / 3 0 p p w)

20

【 0 0 5 9 】

その他の使用成分 :

消泡剤 : 「 B Y K TM A 5 0 1 」 (Byk Chemie)

分散剤 : 「 B Y K TM W 9 0 1 0 」 (Byk Chemie)

ケイ酸 : 「 R 2 0 2 」 (Degussa)

促進剤 1 : N , N - ジメチルベンジルアミン

促進剤 2 : メチルイミダゾール 1 0 % 、 N a O C H ₃ 3 . 3 % 、 C H ₃ O H 7 . 7 % 、 残り : P P G 4 0 0

石英粉 : 「 W 1 2 」 (Auarzwerke Frechen)

30

珪灰石 : 未処理の天然珪灰石、K = 平均粒径 (D₅₀ 値) : 1 3 ないし 2 0 μ ; 比表面積 (B E T) : 1 ないし 1 . 4 m² / g

沈殿防止剤 : 「 E X L 2 , 3 0 0 」 (Rohm & Haas)

水酸化アルミニウム (A T H = 三水酸化アルミニウム) : 記号 K = 平均粒径 (D₅₀ 値) (μ) ; G = 強熱減量 (%)

A T H 1 : 熱前処理、シラン化 ; K : 1 4 ないし 1 8 、 G : 3 1 . 0 + / - 1

A T H 2 : 未処理 「 A p y r a l 2 E 」 (Nabaltec) ; K : 1 5 ないし 2 7 ; G : 3 4 . 5 + / - 1

A T H 4 : 未処理 「 A p y r a l 4 」 (Nabaltec) ; K : 9 ないし 1 3 ; G : 3 4 . 5 + / - 1

40

【 0 0 6 0 】

A) 比較例 (本発明によらないもの)

A 1) 非耐燃性脂環式系の例

a) 樹脂予備混合物 (1 種の充填剤)

樹脂 1 : 1 0 0 g 、 石英粉 : 1 5 0 g

b) 樹脂予備混合物 (1 種の充填剤)

硬化剤 1 : 9 0 g 、 石英粉 : 1 5 0 g 、 促進剤 2 : 3 g

c) 全体混合物 (全体の充填剤割合 6 1 %)

樹脂予備混合物 : 2 5 0 g 、 硬化剤予備混合物 : 2 4 3 g

【 0 0 6 1 】

50

A 2) 典型的耐燃性系の例

a) 樹脂予備混合物 (1 : 4 の比の 2 種の充填剤)

樹脂 2 : 100 g、石英粉 : 39 g、ATH 2 : 156 g

b) 硬化剤予備混合物 (1 : 4 の比の 2 種の充填剤)

硬化剤 2 : 100 g、石英粉 : 39 g、ATH 2 : 156 g

c) 全体混合物 (全体の充填剤割合 66%)

樹脂予備混合物 : 295 g、硬化剤予備混合物 : 295 g

【0062】

A 3) 系 A 1 に水酸化アルミニウムを添加したことにより良好な誘電特性を有する耐燃性脂環式系の試験

10

a) 樹脂予備混合物 (1 : 4 の比の 2 種の充填剤)

樹脂 1 : 100 g、石英粉 : 30 g、ATH 2 : 120 g

b) 硬化剤予備混合物 (1 : 4 の比の 2 種の充填剤)

硬化剤 1 : 90 g、石英粉 : 30 g、ATH 2 : 120 g、

促進剤 2 : 3 g

c) 全体混合物 (全体の充填剤割合 61%)

樹脂予備混合物 : 250 g、硬化剤予備混合物 : 243 g

【0063】

A 4) フランス特許第 2,630,578 B1 号明細書による配合

20

a) 樹脂予備混合物 (1 : 3 の比の 2 種の充填剤)

樹脂 3 : 200 g、石英粉 : 75 g、ATH 1 : 225 g

b) 硬化剤予備混合物 (1 : 3 の比の 2 つの充填剤)

硬化剤 3 : 200 g、石英粉 : 75 g、ATH 1 : 225 g

c) 全体混合物 (全体の充填剤割合 60%)

樹脂予備混合物 : 500 g、硬化剤予備混合物 : 500 g

【0064】

B) 本発明の例B 1)

a) 樹脂予備混合物 (2.33 : 1 の比の 2 種の充填剤)

樹脂 4 : 175.8 g、石英粉 : 261.5 g、ATH 1 : 112.1 g

30

b) 硬化剤予備混合物 (2.33 : 1 の比の 2 種の充填剤)

硬化剤 4 : 140.9 g、分散剤 : 2.55 g、促進剤 1 : 0.72 g、石英粉 : 214.5 g、ATH 1 : 91.9 g

c) 全体混合物 (全体の充填剤割合 68%)

樹脂予備混合物 : 549.4 g、硬化剤予備混合物 : 450.6 g

【0065】

B 2)

a) 樹脂予備混合物 (1.86 : 1 の比の 2 種の充填剤)

樹脂 4 : 400.9 g、消泡剤 : 1 g、ケイ酸 : 1 g、珪灰石 : 388.1 g、ATH 1 : 209 g

40

b) 硬化剤予備混合物 (1.86 : 1 の比の 2 種の充填剤)

硬化剤 4 : 320.6 g、分散剤 : 5 g、促進剤 1 : 1.4 g、EXL 2,300 : 8 g、ケイ酸 : 2 g、珪灰石 : 432.9 g、ATH 1 : 232 g

c) 全体混合物 (全体の充填剤割合 63%)

樹脂予備混合物 : 1,000 g、硬化剤予備混合物 : 1,001.9 g

【0066】

B 3) B 1) と同様であるが ATH 1 の代わりに ATH 4 を使用したもの

a) 樹脂予備混合物 (2.33 : 1 の比の 2 種の充填剤)

樹脂 4 : 175.8 g、石英粉 : 261.5 g、ATH 4 : 112.1 g

50

b) 硬化剤予備混合物 (2.33 : 1 の比の 2 種の充填剤)

硬化剤 4 : 140.9 g、分散剤 : 2.55 g、促進剤 1 : 0.72 g、石英粉 :
214.5 g、ATH4 : 91.9 g

c) 全体混合物 (全充填度 68%)

樹脂予備混合物 : 549.4 g、硬化剤予備混合物 : 450.6 g

【表 1】

表 1

比較例／本実施例	比較例 A1	比較例 A2	比較例 A3	比較例 A4	本実施例 B1	本実施例 B2	本実施例 B3
樹脂 脂環式 [g]	1 あり 100	2 なし 100	1 あり 100	3 なし 200	4 あり 175.8	4 あり 400.9	4 あり 175.8
樹脂中のコア／シェル 硬化剤 [g]	なし 1 90	なし 2 100	なし 1 90	なし 3 200	あり 4 140.9	あり 4 320.6	あり 4 140.9
充填剤 [g]							
石英 (Q) または 珪灰石 (W)	Q 300	Q 78	Q 60	Q 150	Q 476	W 821	Q 476
ATH1	—	—	—	450	204	441	—
ATH2	—	254	240	—	—	—	—
ATH4	—	—	—	—	—	—	204
充填剤に対するATHの割合 [%]	0	80	80	75	30	35	30
全体の充填剤割合 [%]	61.0	66.0	61.0	60.0	68.0	63.0	68.0
測定値							
Tg (DSC) [°C] ¹⁾	105	60	112	63	102	102	107
伸び (引張試験) [%] ²⁾	1.8	0.65	0.74	1.1	0.77	0.8	0.81
G _{IC} [J/m ²] ³⁾	525	405	402	542	432	648	490
CTE [10 ⁻⁶ /K] ⁴⁾	40	40	38.4	41	36.9	33.9	33.8
tanδ = 25% の温度 ⁵⁾	155	105 (10%)	135	~100	167	163	175
LOI (酸素指数) [%] ⁶⁾	25	40	37.9	29.9	30.4	30.1	31.3
亀裂指数 ⁷⁾	-43	-7	+5	-37	-26	-50	-34

注) ¹⁾ DSC (示差走査熱量分析) はTA400装置 (Mettler社) により行った。

²⁾ ISO R527による。

³⁾ 破壊エネルギー G_{IC} : 2重振り試験

⁴⁾ CTE = 熱膨張係数、DIN53752により測定。

⁵⁾ DIN53483による電気的値 (tanδ)、周波数50Hz。

⁶⁾ ASTM D2863によるLOI。

⁷⁾ 明細書中の説明参照。

【0067】

比較例 1 は非耐燃性脂環式系に対するものである。典型的な耐燃性系に対しては比較例 2

10

20

30

40

50

がある。さらに比較例 3 は比較例 1 の系に水酸化アルミニウムを添加することにより良好な誘電特性を備えた耐燃性脂環式系の得られる実験である。最後に比較例 4 はフランス特許第 2, 6 3 0, 5 7 8 B 1 号明細書に対応する配合である。

【 0 0 6 8 】

表 1 に記載した亀裂指数 (Riss-Index) は、温度変化による「応力」下での亀裂挙動に対するすべての影響をそれぞれ値に対し、またいわゆる亀裂指数に対しても持ち得る多くの機械的数値の総括的なものである。この指数により種々の系の機械的性質の客観的な比較を容易に行うことができる。

【 0 0 6 9 】

温度変化挙動に対して変化する個々のパラメーターの効果について実験的に次のような定性的記述が引き出される：

- 1 . T_G 値が高いほど温度変化挙動は悪い。
- 2 . G_{1c} 値が低いほど温度変化挙動は悪い。
- 3 . 伸び値が低いほど温度変化挙動は悪い。
- 4 . 膨張係数 (C T E) が大きいほど温度変化挙動が悪い。

【 0 0 7 0 】

これに対して多くのパラメーターが同時に変化するときは、生じる温度変化挙動について定性的に記述することができない。たとえば T_G 値および G_{1c} 値が上昇したとき、これに反して C T E - 値は減少し、そして期待されるべき温度変化挙動について、もはや予想することはできない。

【 0 0 7 1 】

多数の異なる系の測定値の統計的評価は Ciba Spezialitätenchemie による、新たな数値を評価するための応用工学的に役立つ数式に、いわゆる亀裂指数を導入した。この数値により多重変化の際に所望の得られる温度変化挙動について、なお予想をすることができる。

【 0 0 7 2 】

この数式は次の通りである：

$$R = - 4 9 8 . 0 8 \times Z^{0.18480890} \times G^{0.194114601} \times (A - 18)^{-0.391334273} \times T^{-0.158387791} + 2 2 4 . 2 5$$

ここで、 R = 亀裂指数； Z = 伸び (%)； $G = G_{1c}$ (J / m²)； A = 膨張係数 (p p m / K)；および $T = T_G$ () である。

【 0 0 7 3 】

この場合、亀裂指数値の導入は期待されるべき温度変化安定性の向上を指すものである。亀裂指数は実際の亀裂試験において確かめることのできる平均亀裂温度 () と非常に強い関連がある。この亀裂温度およびしたがって亀裂指数は、どのような温度で亀裂形成 (温度変化の際の応力ならびに注型用材料および金属製インサートの異なる膨張係数により引き起こされる) が予想されるかということの根拠を与える。C e n a l e c - 規格 H D 4 6 4 により温度変化試験 (クラス「C 2」に対して - 2 5 で開始される) にかける乾式変圧器は、使用した注型用の系が (この実験結果で得られた臨界値) - 2 5 以下の亀裂指数を示すときに、この試験に合格する高い可能性を有している。亀裂指数が低いほど応力に対して實際上系の不安定性が少なくなる。

【 0 0 7 4 】

さらに、表 1 は測定された L O I - 値 (A S T M D 2 8 6 3 による) を示している。L O I - 値が大きくなる程、耐燃性は向上する。十分に耐燃性があるとして使用できる系の測定された L O I - 値は > 3 0 である。

【 0 0 7 5 】

最後に表 1 は誘電正接 $\tan \delta$ が一定の値 (ここでは 2 5 %) を示す場合に測定された温度を示している。 $\tan \delta$ が 2 つの値を有する温度が高いほど高温における材料の誘電的挙動はよくなる。本発明の目的は所望の利用を考慮して明らかに > 1 5 0 の値を得ることである。

【 0 0 7 6 】

本発明による組成物は良好な耐燃性、高い機械的強度、および高い使用温度における少ない誘電損という特徴を同時に示す２点で優れている。

【 0 0 7 7 】

したがって、この組成物は注型用樹脂として、特に電気工業での利用、たとえば電気線コイルの含浸に、ならびに乾式変圧器、ブッシング、絶縁体、スイッチ、センサー、変換器 (Wandlern) および端子箱 (Kabelendverschlussen) の製造のための注型用樹脂として特に適している。

【 0 0 7 8 】

本発明による組成物を電気絶縁材料として使用することもさらに本発明の対象である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 9/04

(74)代理人 100104385

弁理士 加藤 勉

(72)発明者 バイゼレ, クリスチアン

ドイツ連邦共和国、7 9 4 2 4 アォゲン、リンデンヴェーク 3 6

審査官 赤澤 高之

(56)参考文献 特開平 0 1 - 1 9 7 5 5 4 (J P , A)
特開平 0 3 - 1 1 5 3 5 1 (J P , A)
特開平 0 7 - 0 2 5 9 5 3 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 3 1 8 2 7 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 8 1 2 4 5 (J P , A)
特開平 0 2 - 2 2 2 4 4 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 63/00-63/10

C08G 59/00-59/72