(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
2015 年 8 月 20 日(20.08.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/121996 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 3/40 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053573

(22) 国際出願日: 2014 年 2 月 17 日(17.02.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 株式会社日立製作所 **(HITACHI, LTD.)** [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目６番６号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大嶽　敦 **(OOTAKE Atsushi)**; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目６番６号　株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 川崎　昌宏 **(KAWASAKI Masahiro)**; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目６番６号　株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 井上　学, 外 **(INOUE Manabu** et al.**)**; 〒1008220 東京都千代田区丸の内一丁目６番１号 株式会社日立製作所内 Tokyo (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, 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, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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:

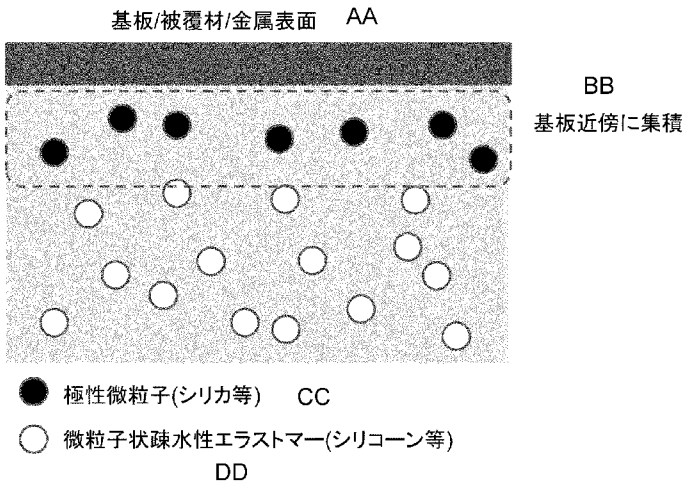
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/121996 A1

(54) **Title**: ELECTRIC INSULATION RESIN

(54) 発明の名称 : 電気絶縁樹脂

図5



AA Substrate/cover material/metal surface
BB Accumulation near substrate
CC Polar microparticle (silica or the like)
DD Hydrophobic elastomer in microparticle state (silicone or the like)

(57) **Abstract**: Provided are a resin adapted to a cold environment that is capable of improving the resin strength and simultaneously prolonging the insulation life time before failure, and a magnetic resonance imaging device and electric equipment using the same. An elastomer in a fine particle-state having a short diameter of 200 nm or less and fine polar particles having a short diameter of 200 nm or less are included in a polar resin. Thus, it is possible to improve crack resistance and electric insulation characteristics of the resin at low temperatures, and improve the adhesive property of the resin onto a base material.

(57) 要約:　樹脂の強度を向上させ、同時に絶縁破壊寿命を延長することが可能な寒冷環境向け樹脂とそれを用いた磁気共鳴イメージング装置、電気機器を提供する。極性樹脂中に短径が 200nm 以下の微細粒子状エラストマーと短径が 200nm 以下の微細極性粒子を含有させることにより、低温下での樹脂の耐クラック性および電気絶縁特性の向上と、基材への接着性の向上を図る。

明　細　書

発明の名称 ： 電気絶縁樹脂

技術分野

[0001] 本発明は寒冷条件で用いる電気機器向けの樹脂材に関し、特に磁気共鳴イメージング装置、超伝導関連機器、寒冷地受変電設備など寒冷環境における電気機器向けの絶縁樹脂材に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気絶縁樹脂の高機能化、高性能化を目指して様々な添加物を樹脂中に混在させる手法がとられており、その中でも特に小さな微粒子（ナノ粒子）を充填材として用い、新たな効果を狙う手法が発展してきている。

[0003] 本技術分野の背景技術として、次に述べる特許文献1～6が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平08-251881号公報

特許文献2：特表2013-144746号公報

特許文献3：特開2002-338790号公報

特許文献4：特開2002-294035号公報

特許文献5：特開平09-283326号公報

特許文献6：特開平08-335510号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１－６においては、短径200nmという観点での記載はなくそれを示す記載式も無い。また、特許文献２における粒子径の限定は本発明の範囲内となるものではあるが、短径という観点からの記載ではない。また、微量の微細（すなわち短径が200nm以下の）極性粒子を加えることについて記載がない。

[0006] 我々の知見によれば、微粒子状疎水性エラストマーの短径はその微粒子の

分散にきわめて重要な寄与をする。すなわち、分子間力と静電力のつり合いの上で、通常は短径が二つの力の優劣を決める。また微量に微粒子状疎水性エラストマーに加え、極性微粒子を添加すると微粒子状疎水性エラストマーとの相互作用をする中で、極性微粒子が徐々に極性を持つ壁面（繊維強化プラスチックもしくは金属類）に近寄ったうえ、強い接着力を発揮する原因となる。また、微粒子の短径が200nmという条件で分子間力と静電力がつり合い、短径200nm以下では疎水性粒子であっても極性液中に分散を起こすことが判明した。通常、極性液中では疎水性の物質は分散を起こさない上に、沈降を起こす。一方で疎水性エラストマーは、シリコーン等、寒冷特性に優れるものが多い。課題として樹脂中に疎水性エラストマーを分散させ、特性を生かすことが挙げられる。この課題に対処するには疎水性エラストマーの表面を極性基で修飾する方法があるが、一般的にコストが高くなる問題がある。

[0007] そこで、本発明は、疎水性エラストマーの特性を修飾基なしに発現させ、なおかつ付加的な効果によって特性を向上し、特に寒冷環境での特性に優れる電気絶縁樹脂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

[0008] 本発明によれば短径200nm以下の平均粒子径を持つ微粒子状疎水性エラストマーを含有し、なおかつ、前記微粒子状疎水性エラストマーに加えて、極性微粒子が同時に含まれることを特徴とする寒冷環境向け樹脂およびそれを用いた電気機器が提供される。

[0009] 短径200nm以下において、粒子は沈降と粒子の熱運動が均衡するために、沈降速度がきわめて遅くなるかほぼ無視できる。このような領域では、重力よりも微粒子間、樹脂間、粒子樹脂間に働く力の方が大きくなる。極性樹脂の場合には、極性を持つ（すなわち極性）微粒子と樹脂の相互作用が強くなり、十分なせん断力の下で撹拌すればほぼ均一に微粒子の分散が起きる。一方で、疎水性粒子間には”疎水性相互作用”と呼ばれる一種の静電力的な見かけ上の力が働くため、粒子同士が近づく傾向が表れる。たとえ粒子が近づいたとしてもブラウン運動が働く上に重力の影響が少ないために沈降しない。

このため、樹脂中には微粒子状疎水性エラストマーの集団が網目様の骨格状に形成される。上記のような骨格状網目構造と、極性微粒子の孤立微粒子が樹脂内部に共存することとなる。我々の新たな検討によれば、左記にのべた骨格状網目構造は硬化後樹脂の破壊靱性や破壊強度を増大させる役目を果たし、また極性の孤立粒子は電気トリーの進展を阻害して絶縁破壊寿命を向上させることが明らかになった。また、それぞれの粒子の添加量は極性微粒子1wt%,微粒子状疎水性エラストマー2wt%のごく少量の添加でよく、最大でも計15wt%程度まで添加しても十分な効果を発揮することが判明している。また、この時、短径が分子間力と静電力の大きさが入れ替わる短径のおおきさも200nmであり、この大きさを境として粒子と樹脂が接着するかどうかが決まる。粒子と樹脂が接着をしない場合、剥離が生じ、最大で30%もの強度低下が起こることが我々の検討により判明している。

[0010] 好ましくは上記における樹脂が、極性を持つ熱硬化性樹脂であることを特徴とする寒冷環境向け樹脂およびそれを用いた高電圧機器が提供される。

[0011] 上記までに述べたように樹脂は、できることであれば極性樹脂であり熱硬化性樹脂である方が効果をより発揮しやすい。その理由として、多くの酸化物系充填材は極性を持っており、その性質として極性樹脂に表面を処理しなくとも分散しやすい特性を持っていることが挙げられる。また、熱硬化性樹脂では、樹脂内部にできた構造を保持しやすく、熱可塑性樹脂に比較して温度に対して安定的に性能を発揮することができるためである。

[0012] 好ましくは上記における微粒子状疎水エラストマーに加え極性微粒子としてシリカ、アルミナ、層状シリケート化合物あるいはこれらが組み合わされることを特徴とする絶縁樹脂およびそれを用いた電気機器が提供される。

[0013] 上記に述べたシリカはごくありふれた物質でありコストが低い上、純度を高くすること、形状、表面処理剤の豊富さのいずれをとっても自由度が高いため分散性、粒子径など望む性能が得られやすい。従って、樹脂性状の制御には最も適したものである。一方、アルミナはシリカに比較して薬品に侵されにくい特徴を有しておりそのような環境下では用いるべきである。また層

状シリケート化合物はnmサイズの厚さに薄層分離するため、樹脂内部にカードハウス型構造を形成し、複合化された樹脂の強度と絶縁破壊寿命を向上させる効果がある。

[0014] 好ましくは上記において微粒子状疎水性エラストマーおよび微粒子極性粒子に加え、平均粒子径5μmを越える無機、有機充填材を加えることを特徴とする寒冷環境向け樹脂およびそれを用いた樹脂および機器が提供される。

[0015] 平均粒子径5μmを越えるいわゆるマイクロ粒子を同時に用いることにより、寒冷環境向け樹脂の物性を更にコントロールしやすくなる。例えば、線膨張係数は複合樹脂に含まれる樹脂成分と充填材の体積加重平均でほぼ説明することができる。一方、ナノサイズ充填材は樹脂の粘度を増大させてしまうため、線膨張率を有意に変化させるほど添加量を増大させることができない。このような用途のため、マイクロ粒子を同時に用いることができ、微細粒子の与える特性、すなわち絶縁特性や強度といったものに加え、線膨張率のように体積分率で変わる物性についても制御が可能となる。

[0016] 好ましくは上記において熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ノボラック樹脂あるいはこれらの複合材であることを特徴とする特徴とする寒冷環境向け樹脂およびそれを用いた高電圧機器が提供される。

[0017] 樹脂の種類は用いられる環境、要求されるコストによって変える必要が生じる。上記までに述べた特性を維持した上でこれらの母材樹脂を変えることで、要求に応じた寒冷環境向け樹脂を提供することが可能となる。

発明の効果

[0018] 本発明により、微粒子状疎水性エラストマーの集団が網目状に形成されることになる。また、極性樹脂中に添加された微粒子が疎水性エラストマーであっても界面の樹脂材との接着性は維持される。その結果微粒子状疎水性エラストマー集団から形成される骨格状網目構造が形成される。また、極性微粒子を少量加えることにより、流動状態の（硬化前）樹脂中では、極性微粒子の濃度が親水的な基材や金属の周辺で濃度が高くなることが期待できる。

[0019] 我々の新たな検討によれば、左記にのべた骨格状網目構造は硬化後樹脂の

破壊靱性や破壊強度を増大させる役目を果たし、また極性の孤立粒子は電気トリーの進展を阻害して絶縁破壊寿命を向上させることが明らかになった。また、それぞれの粒子の添加量は微粒子状疎水性エラストマー3wt%,極性微粒子2wt%のごく少量の添加でよく、最大でも計15wt%あれば十分な効果を発揮することが判明している。また、少量加えた極性微粒子は基材や金属線などとの接着性を改善し、樹脂との剥離を防止する効果を果たす。

[0020] 本発明において用いる樹脂は極性でなくともよいが、できることであれば極性樹脂であり熱硬化性樹脂である方が効果をより発揮しやすい。その理由として、多くの酸化物系充填材は極性を持っており、その性質として極性樹脂に表面を処理しなくとも分散しやすい特性を持っていることが挙げられる。また、熱硬化性樹脂では、樹脂内部にできた構造を保持しやすく、熱可塑性樹脂に比較して温度に対して安定的に性能を発揮することができる効果がある。

[0021] 微粒子状疎水性エラストマーがシリコーン、変性シリコーン、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、あるいはこの共重合体、化合物あるいはこれらの組み合わせであることを特徴とする寒冷環境向け樹脂およびそれを用いた高電圧機器が提供される。シリコーンはその重合長さの制御が可能であり、可とう性をもっているため、樹脂性状の制御には適したものである。

[0022] 平均粒子径5μmを越えるいわゆるマイクロ粒子を同時に用いることにより、寒冷環境向け樹脂の物性を更にコントロールしやすくなる。例えば、線膨張係数は複合樹脂に含まれる樹脂成分と充填材の体積加重平均でほぼ説明することができる。一方、ナノサイズ充填材は樹脂の粘度を増大させてしまうため、線膨張率を有意に変化させるほど添加量を増大させることができない。このような問題は、マイクロ粒子を同時に用いることで回避できる。よって、樹脂には微粒子状疎水性エラストマーおよび微粒子の与える特性、すなわち絶縁特性や強度といったものに加え、線膨張率のように体積分率で変わる物性についても制御が可能となる。

[0023] 更に微粒子状疎水性エラストマー粒子を加えることにより次のような効果が得られる。

[0024] 微粒子状疎水性エラストマー粒子には樹脂の靭性を向上させる効果があり、上記に述べた複合樹脂のクラック耐性を向上させることができる。従って、破壊靭性、絶縁寿命および機械的強度を両立することが可能な寒冷環境向け樹脂を提供できる。

[0025] 本発明の熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ノボラック樹脂あるいはこれらの複合材であった場合の効果について述べる。

[0026] 樹脂の種類は用いられる環境、特性、要求されるコストによって変える必要が生じる。上記までに述べた特性を維持した上でこれらの母材樹脂を変えることで、市場要求に応じた寒冷環境向け樹脂を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明にかかる化学構造式（１）

[図2(A)]本発明にかかる極性樹脂中における微粒子状疎水性エラストマー（１）

[図2(B)]本発明にかかる極性樹脂中における微粒子状疎水性エラストマー（２）

[図3]本発明にかかる複合樹脂中粒子径の安定性

[図4(A)]本発明にかかる樹脂のクラック例（１）

[図4(B)]本発明にかかる樹脂のクラック例（２）

[図5]本発明にかかる樹脂の接着性を示す概念図

[図6]本発明にかかる磁気共鳴イメージング装置

[図7]本発明にかかる電気機器

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明における実施例を説明する。

実施例 1

[0029] 本発明による実施例について以下に説明する。

[0030] 本実施例では、微粒子状疎水性エラストマーとしてシリコーンゴムを用い、樹脂としてビスフェノールＡ型エポキシプレポリマー、無水フタル酸系酸無水物硬化剤を用い、かつ反応促進剤を混合した液を複合樹脂材の原料として用いる。シリコーンゴムの表面構造を部分的に取り出したものを図１の化学構造式に示す。図１に示すように、表面にはアルキル基Rが存在している。結合しているSi原子の電子吸引性が小さいため、Rがアルキル基であればほぼ帯電していない。アルキル基の種類は化学的に変換可能であり、様々なタイプのシリコーンが存在する。このような特性は分子軌道計算や各種の実験により明らかになっている。

[0031] なお、実際に用いたシリコーンの平均一次粒子径（短径）は700nmおよび20nmであった。サンプル試験片、次のようなものを作成した。この試験片は３点曲げ破壊強度および長期課電劣化寿命を測定する試験片を作成するためのものである。サンプル作製手順を次に述べる。

[0032] （１）エポキシプレポリマー、酸無水物硬化剤をプラネタリーミキサーで混合し硬化前樹脂液を作成。エポキシはビスフェノールA型のものを使用。

[0033] （２）短径100nmのシリコーン粒子を3wt%加えプラネタリーミキサーで混合。

[0034] （３）上記液を一軸回転翼撹拌機で混合。

[0035] （４）上記液に反応促進剤添加、全量に対し0.5wt%の極性微粒子としてシリカ（短径の平均粒子径200nm）を添加し、一軸回転翼撹拌機で混合。

[0036] （５）上記液を80℃に予熱した金型に流し入れ、80℃で5時間、更に130℃で8時間加熱。

[0037] （６）加熱後、３時間徐冷、型から取り外す。

[0038] このようにして硬化させた寒冷環境向け樹脂について断面ＳＥＭ観察を実施した。この結果を図2に示す。比較のため、表面をサブミクロンサイズのシリコーンを入れた場合図２(A)と短径200nm以下のシリコーン粒子を入れた場合図２(B)のSEM(走査型電子顕微鏡写真)を示した。シリコーンの樹脂全体重

量比に対する添加量は3wt%ずつである。

[0039] 図2（Ｂ）にて、シリコーンの粒子群は網目状の構造を形成する。この理由として次のことが考えられる。すなわち、比較的極性の高いエポキシ樹脂の中で、微粒子状疎水性エラストマーであるシリコーンは分散が起こりにくく凝集しようとはするものの、プラネタリーミキサーで撹拌することで引っ張り応力が働き、繊維状のネットワーク構造が形成される。また、同時に添加したシリカは粒子サイズが小さいためにブラウン運動の力が働き、沈降することはない。このような構造が複合樹脂内部に形成されたまま硬化することで、強度が高くなる。この場合では約30%の曲げ強度向上が見られた。一方で、樹脂の長期絶縁破壊寿命は疎水化シリカを添加しない場合に比較して20%程度の延長が見られたにすぎなかった。一方、図２（Ａ）の構造を持つ樹脂はシリコーンの周辺に空隙が発生し、強度がシリコーン無添加樹脂に対し30%低下することが確認された。

[0040] このことについて図3を用いて説明する。図3は横軸に粒子径（短径のことを指す）、縦軸に相互作用の強さ（エネルギー）をプロットしたものである。粒子がある大きさ（短径で200nm以上）では双極子相互作用が強く働き、電気的な力で物質が離れたり接近したりする現象が起こる。ところが、粒子径（短径）が小さくなってくると、粒子のうち、表面に露出している原子の数が増え、また、これにより樹脂と最接近する原子も増えることからこれによる分子間力がより強く働くようになる。われわれが調査した系では「短径200nm」というのが分子間力と静電相互作用が逆転する領域であった。

[0041] 次に図2（Ａ）樹脂中のシリコーンフィラーの分布状態について述べる。図2(A)では、シリコーンの周囲に間隙が発生していることが分かる。この間隙が原因となって、図2(A)の樹脂は靭性において、フィラー無添加樹脂の70%程度の値となり、また強度も低下していた。すなわち、樹脂とフィラーの接着は強度をあげる上で必須である。図2(B)はさらにシリコーンフィラーの大きさを小さくし、16nmとしている。この大きさでは、シリコーンと樹脂の界面は消え、接着状態になっている。また、先に述べたネットワーク構造の影

響も相まって、靭性は50%以上（室温）、曲げ強度は20%向上することが分かった。また、電気特性（長期破壊寿命）についての我々の新たな検討によれば、左記にのべた図2(A)の骨格状網目構造は硬化後樹脂の破壊靭性や破壊強度を増大させる役目を果たし、また極性の孤立粒子は電気トリーの進展を阻害して絶縁破壊寿命を向上させることが明らかになった。すなわち、曲げ強度はシリカ無添加の樹脂に比較して45%向上し、長期絶縁破壊寿命においても100%、すなわち二倍になることが分かった。

[0042] また、更に、耐寒性の試験を最後に実施した。この結果、無添加の樹脂は-20℃に達する以前に割れを起こした。また、図2(A)の樹脂はこれとほぼ同温度で割れを起こした。図2(B)の樹脂は-70℃に至っても割れは発生せず、-120℃において亀甲状の割れが発生し次第にそれが増えていくことがわかった。割れの様子を比較すると図4のようになる。

[0043] 図4は樹脂をステンレスの周りにモールドし、割れの様子を観察したものである。図4(A)はサブミクロンサイズのシリコーンフィラーを入れた樹脂であるが、大きな割れを発生させる。これに対して図4(B)は小さな亀甲状の割れが入り、徐々に進展していく。図4(B)はまた、－１２０℃までは確認できる割れは発生しない。このようなことから、超電導機器たとえば、磁気共鳴イメージング装置等で用いる場合、樹脂クラックによる衝撃が溶媒温度を上げ、クエンチにつながるという問題があった。この場合、樹脂クラックの大きさは小さいほど解放されるエネルギーが小さくなり、クエンチ発生抑止につながることになる。従って、図４(B)の方がクエンチを起こしにくい樹脂素材であるということができる。

[0044] また、図5には、シリコーンに加え、ニトリルブタジエンゴムをシリコーン重量比0.5wt%加えた例である。ニトリルブタジエンゴムの短径は200nmとしたが、極性エラストマーであるため、更に大きくても分散性は良好である。この二種のエラストマーを混合した硬化前樹脂を良く混練し、樹脂注入を実施すると、当初は均一に混合していた二種のエラストマーのうち、極性を持つニトリルブタジエンゴムのみが極性を持つ基板付近に集積してくる。エネル

ギー的に安定となるからこのような動きは自発的に起きる。さらに、極性エラストマーが基板表面と接触すると、樹脂本体との接着性を向上させる。このために、低温化で樹脂内部に蓄えられた歪エネルギーが解放されたとしても、基板-樹脂界面に大きな剥離が発生することがない。従って放出されるエネルギーが抑制され、磁気共鳴イメージング装置におけるクエンチを起こしにくくなる。

[0045] 以上のように本発明により、絶縁特性（長期絶縁破壊寿命）と機械的強度両方の向上が効果として得られ、機器内部で発生するクエンチ現象の抑制に役立つことが分かった。また、一般的電気機器についても寒冷環境における割れ不良の抑制に効果的であり、役立つことが分かった。

実施例 2

[0046] 上記実施例１において、熱硬化性樹脂として不飽和ポリエステル、ポリフェノール、ノボラック樹脂においても同様の機械的強度と絶縁特性の向上が効果として得られることが判明している。またこれに限らず、極性を持つ樹脂については上記実施例１に述べた効果が期待できる。

実施例 3

[0047] 実施例１、２における極性微粒子としてシリカあるいは腐食性の高いアルミナ、また、耐トリーイング特性を向上させる層状シリケート化合物あるいはこれらの組み合わせであっても同様の効果を呈する。特にアルミナおよび層状シリケート化合物において疎水性の表面処理をしたものとそうでないものを混合させて使うことで前者においては絶縁破壊寿命の向上が顕著であり、後者においては絶縁破壊寿命と強度がともに顕著に向上する。

実施例 4

[0048] 上記請求項において微細充填材に加え、平均粒子径5μmを越える無機、有機充填材を加えてもよい。このような大きなサイズの充填剤は硬化前の樹脂の粘度をナノサイズ粒子のように上昇させない。このため、75wt%程度までは添加することができる。このように大量の充填物を入れることにより、複合樹脂材のコスト抑制と、線膨脹係数を金属に近い値にできるという効果が得

られる。

実施例 5

[0049] 上記請求項において、更にエラストマー粒子を加えても良い。エラストマー粒子には樹脂の破壊靭性を向上させる効果があり、割れにくくなる。その一方で曲げ強度は低下する短所を持つ。エラストマー粒子の種類としてはニトリルブタジエンゴム、ブタジエゴム、シリコーンゴムあるいは上市されているコアシェル型靭性向上用ゴム材料が挙げられる。

実施例 6

[0050] 上記実施例までに述べた寒冷環境向け樹脂を用いることで、強度と絶縁特性の両立が可能となり、発電機などの高電圧機器に用いた場合そのサイズを小型化することが可能となる。単に強度のみ、絶縁特性のみの向上では機器の小型化は不可能であるが、両者特性を両立して向上させることが可能となり機器小型化を可能にする効果を奏する。

実施例 7

[0051] 添加エラストマー粒子の表面修飾基として、以下のものであっても同様の効果を奏する。以下列挙する。アルキル基、アルコキシ基、エポキシ基、フェニル基、ビニル基、ハロゲン類、ハロゲン化アルキル基、有機酸類、酸無水物類、無機酸類、フェノール類、共役ポリエン類、ポリエーテル類、ポリフェノール類、脂肪族多環構造、芳香族類。

[0052] また、エポキシ樹脂としては、以下に示すものがあり、これらは、単独あるいは２種類以上を混合して用いることもできる。ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート型エポキシ樹脂などである。

実施例 8

[0053] 本発明における寒冷環境向け樹脂を磁気共鳴イメージング装置のコイル固定用ワニスとして用いた例について図６を用いて説明する。コイルはボビン6c、樹脂6b、コイル電線6cから構成される。ボビン6cはFRPやステンレスなどが素材となっている。

[0054] 樹脂6bは前公知例までに述べてきた本発明適用の樹脂であり、低温下での大きな割れを抑制する構造を内部にもつ樹脂である。この樹脂の割れが機会となって、ボビンとの剥離が生ずる。したがって、このような樹脂を用いることにより、割れの衝撃によってクエンチを起こす機会を圧倒的に削減することができる。

実施例 9

[0055] 上記実施例にて述べた寒冷環境向け樹脂を用いたモールド変圧器について説明する図７は本発明で述べた寒冷環境向け樹脂を用いたモールド変圧器の断面模擬図である。モールド変圧器は一次コイル、二次コイル、それを納めるモールド体71,72に収められており、電源一相分では図7のような構成となっている。図7において一次コイル、二次コイルを固めるために、エポキシ等の熱硬化性樹脂が使われている。また、このエポキシ樹脂の靭性が不足すると内部の配線やその他絶縁物との線膨脹係数の差が生じ割れの原因となる。

[0056] モールド変圧器においては、日本のような温暖地で使われるだけでなく、今後、高山地域や寒帯地域など極寒地域でも使われていく可能性があり、そのような用途にも本発明の樹脂を用いることができる。一般的に、モールド変圧器のモールド樹脂はエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が用いられているが、先に述べたとおり、基材と樹脂の間で熱応力が発生し、またそれが外気温が低くなるほど増大する。このために、クラックが発生するといった問題が起こり得る。一方で、本発明で提供する樹脂は低温でのクラック性を非常に低く抑えることができ、クラックが起きる可能性を著しく低減させる。

[0057] 以上のように本発明における樹脂を、モールド変圧器のコイルモールド材としてつかうことにより寒冷環境でのクラック発生を抑制することが可能と

なる。

符号の説明

[0058] 60……磁気共鳴イメージング装置

61……被検体

613……コイル

6c…基板

6b…コイル電線

6a…フィラー

71…一次コイルモールド体

72…二次コイルモールド体

73…硬化モールド樹脂

74…コイル線束

請求の範囲

[請求項1] 電気絶縁樹脂において、短径200nm以下の微粒子状エラストマーを含有し、なおかつその表面が疎水性であり、左記微細エラストマーの総重量より少ない重量の短径が200nm以下である極性微粒子が同時に含まれることを特徴とする寒冷環境向け電気絶縁樹脂およびそれを用いた機器。

[請求項2] 上記、請求項１において、粒子を混合する前の樹脂が、極性を持つ熱硬化性樹脂であることを特徴とする寒冷環境向け電気絶縁樹脂およびそれを用いた機器。

[請求項3] 請求項１における微粒子状疎水性エラストマーがシリコーンもしくはシリコーン誘導体、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴムであることを特徴とする寒冷環境向け電気絶縁樹脂およびそれを用いた機器。

[請求項4] 請求項１において、微粒子状疎水性エラストマーの総重量の値を１とした場合に、極性微粒子の総重量が0.10～1.0であることを特徴とする寒冷環境向け電気絶縁樹脂およびそれを用いた機器。

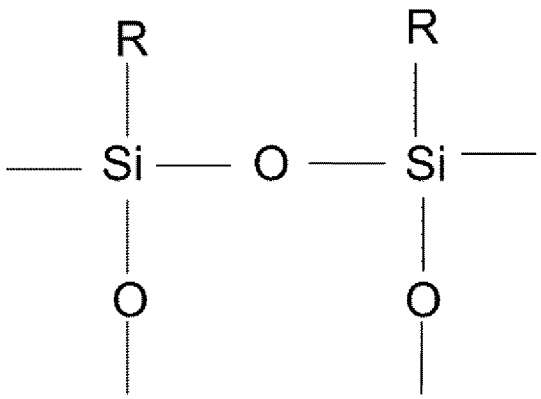
[請求項5] 請求項１において、平均粒子径5μmを越える無機、有機充填材を追加することを特徴とする電気絶縁樹脂およびそれを用いた電気機器。

[請求項6] 請求項２における熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂であることを特徴とする特徴とする寒冷環境向け絶縁樹脂およびそれを用いた電気機器。

[図1]

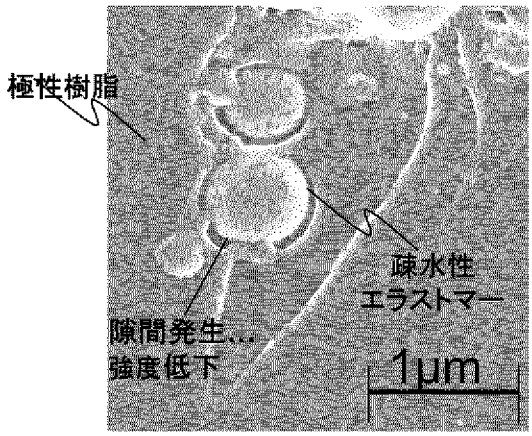
図1

R:アルキル鎖または置換基



[図2(A)]

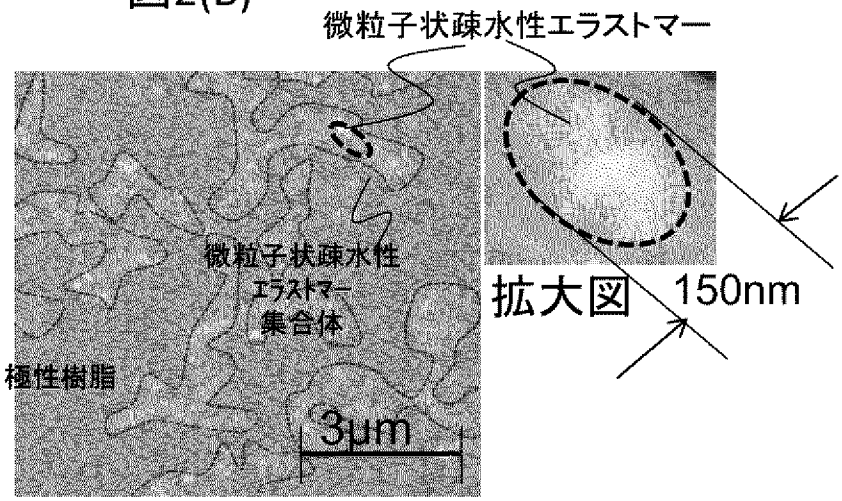
図2(A)



エラストマー短径＞200nm

[図2(B)]

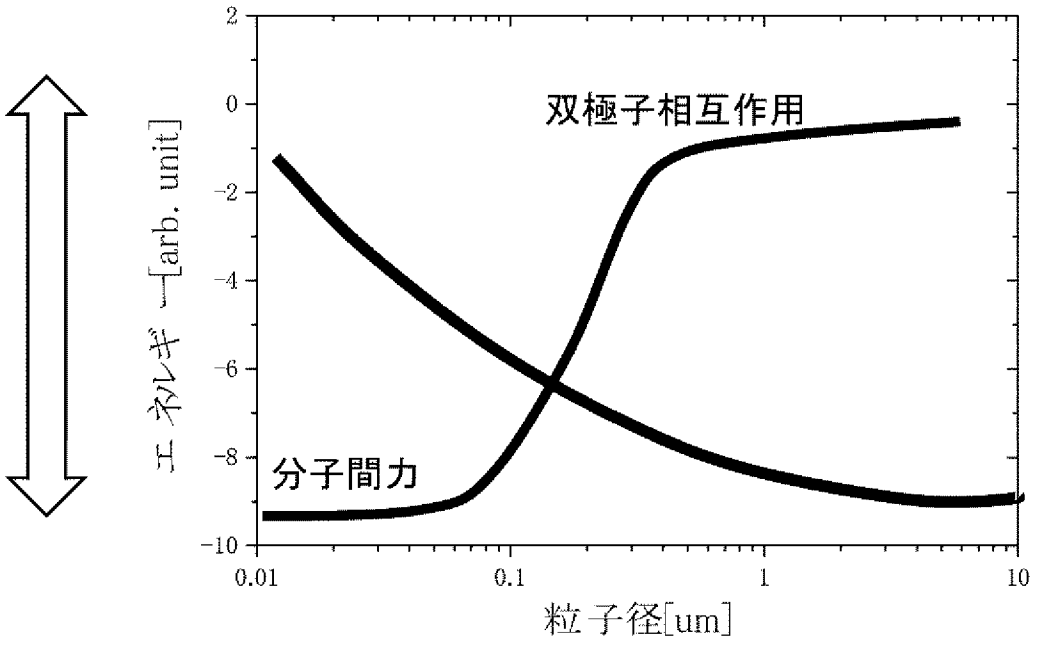
図2(B)



エラストマー短径≦200nm

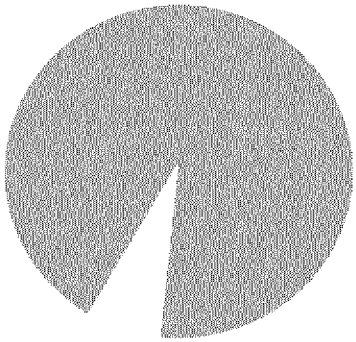
[図3]

図3



[図4(A)]

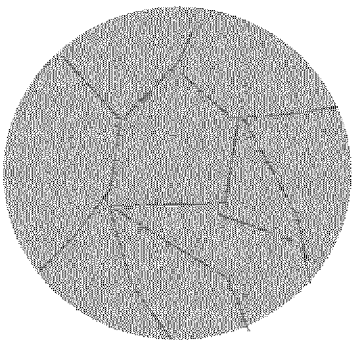
図4(A)



大きなクラックを生じる例

[図4(B)]

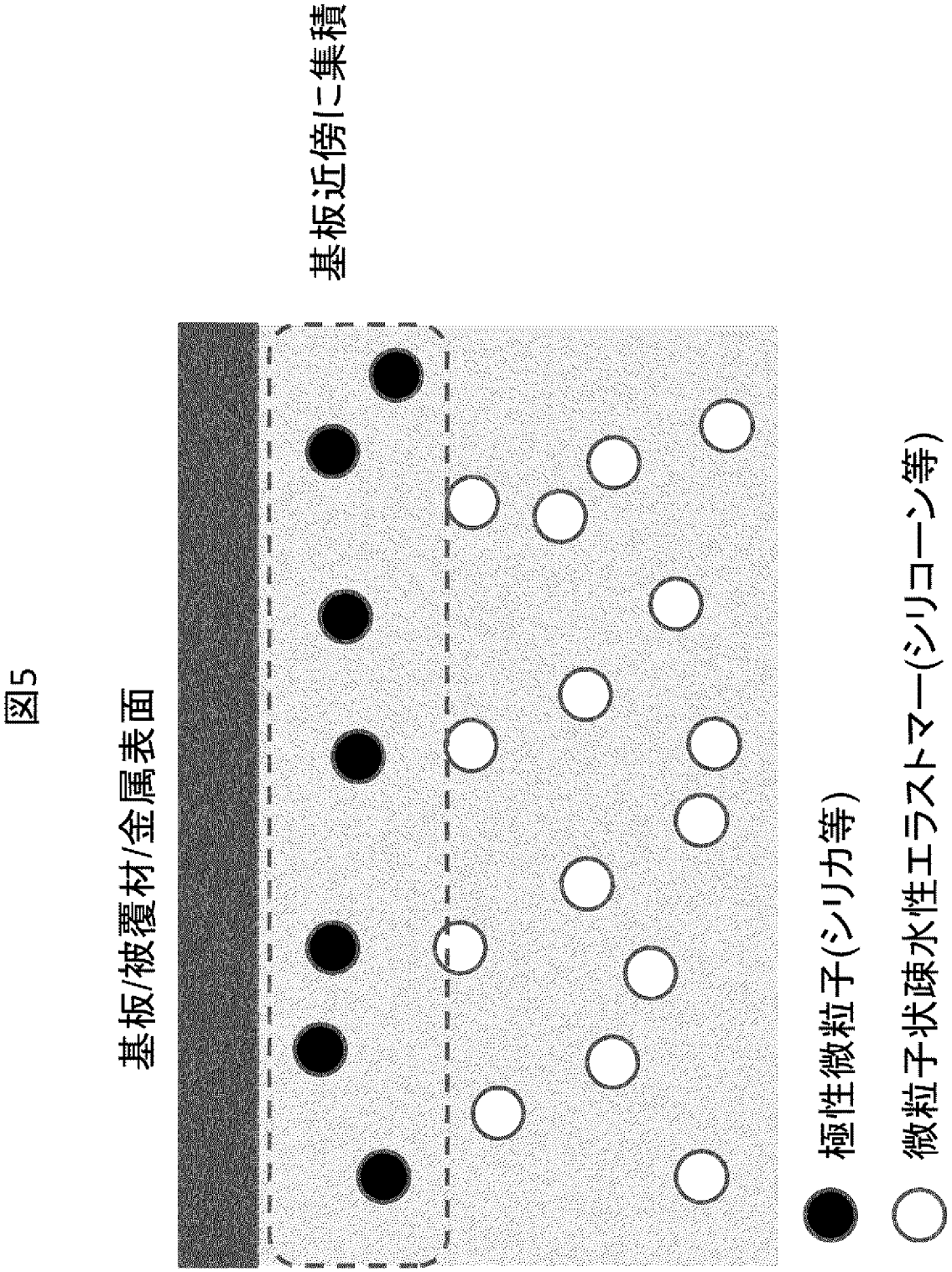
図4(B)



亀の甲状の小クラックを生じる例

[図5]

図5



[図6]

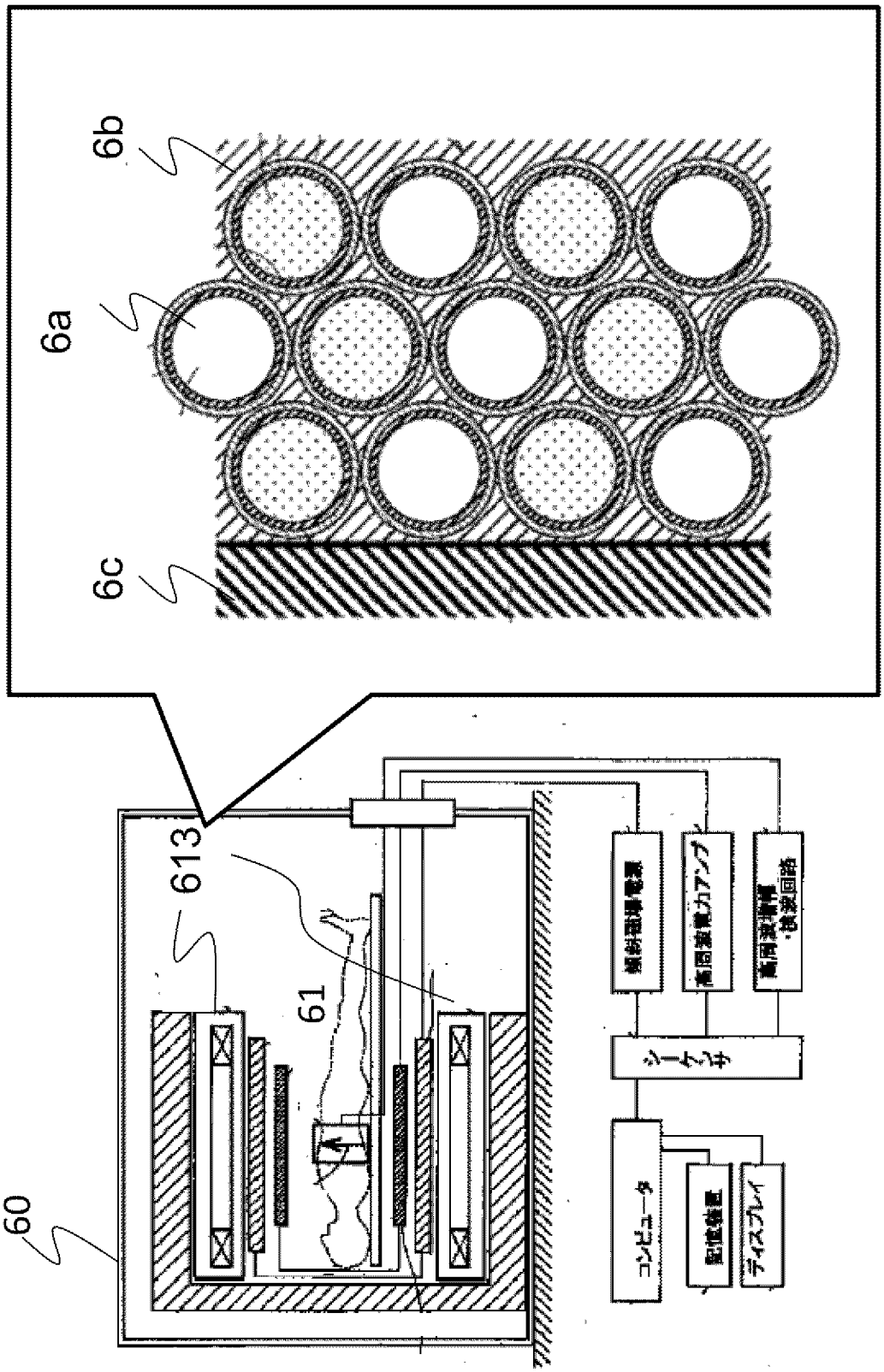
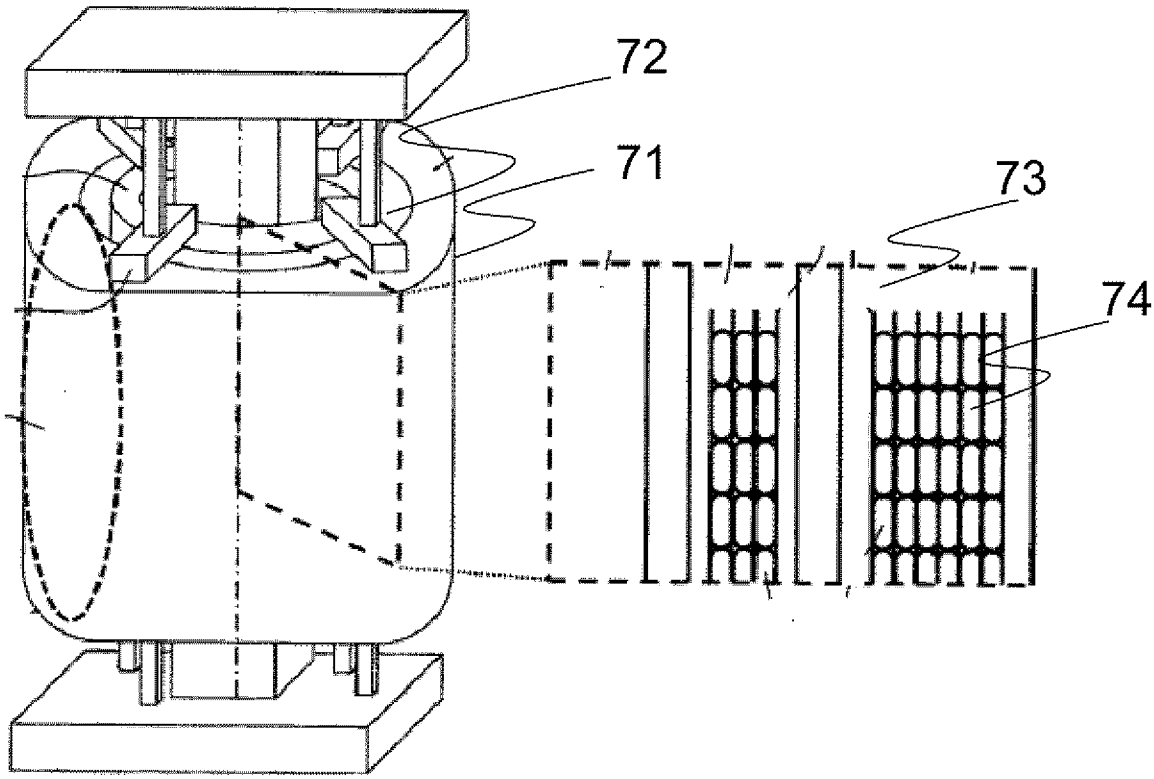


図6

[図7]

図7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/053573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01B3/40(2006.01)i, *C08L101/00*(2006.01)i

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)
H01B3/40, C08L101/00

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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

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 2008-75069 A (Toshiba Corp.), 03 April 2008 (03.04.2008), claims; paragraphs [0020] to [0031]; examples & EP 2058366 A1 & WO 2008/023692 A1 & KR 10-2009-0054452 A & CN 101506301 A	1-6 1-6
X Y	JP 2011-1424 A (Hitachi Industrial Equipment System Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims; paragraphs [0020] to [0039]; examples & US 2010/0319964 A1 & EP 2264102 A1 & CN 101928443 A	1-6 1-6
Y	B.T. Marouf et al., Anomalous fracture behavior in an epoxy-based hybrid composite, Materials Science and Engineering A, 2009, 515, pages 49 to 58	1-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
05 March, 2014 (05.03.14)	18 March, 2014 (18.03.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/053573

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Gong-Tao Wang et al., Cyclic fatigue of polymer nanocomposites, Engineering Failure Analysis, 2009, 16, pages 2635 to 2645	1-6
Y	Hong-Yuan Liu et al., On fracture toughness of nano-particle modified epoxy, Composites: Part B, 2011, 42, pages 2170 to 2175	1-6
Y	Hong-Yuan Liu et al., Cyclic fatigue crack propagation of nanoparticle modified epoxy, Composites Science and Technology, 2012, 72, pages 1530 to 1538	1-6
Y	N.Y. Yuhana et al., Transmission electron microscopy study of room temperature cured PMMA grafted natural rubber toughened epoxy/layered silicate nanocomposite, Plastics, Rubber and Composites, 2012, Vol. 41, No. 9, pages 390 to 395	1-6
Y	Tamon OZAKI, "Functional Insulating Materials Using Nanoparticle Dispersion Technique", Toshiba Review, 2004, vol.59, no.7, pages 48 to 51, http://www.toshiba.co.jp/tech/review/2004/07/59_07pdf/f04.pdf	1-6
Y	Nanocomposite -Aratana Sangyo Needs ni Kotaeru Zairyo to Sono Sekkei-, 1st edition, 1st print, The Society of Polymer Science, Japan Gyoji Iinkai, 14 December 2007 (14.12.2007), pages 90 to 93	1-6
A	WO 2013/121571 A1 (Hitachi, Ltd.), 22 August 2013 (22.08.2013), entire text (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５３５７３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B3/40(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B3/40, C08L101/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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）

Scopus

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 2008-75069 A (株式会社東芝) 2008.04.03, 特許請求の範囲、【００２０】－【００３１】、実施例 & EP 2058366 A1 & WO 2008/023692 A1 & KR 10-2009-0054452 A & CN 101506301 A	1-6 1-6
X Y	JP 2011-1424 A (株式会社日立産機システム) 2011.01.06, 特許請求の範囲、【００２０】－【００３９】、実施例 & US 2010/0319964 A1 & EP 2264102 A1 & CN 101928443 A	1-6 1-6

☑　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	国際調査報告の発送日
０５．０３．２０１４	１８．０３．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｘ　３４４６
大久保　智之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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
Y	B.T. Marouf et al., Anomalous fracture behavior in an epoxy-based hybrid composite, Materials Science and Engineering A, 2009, 515, 49-58 頁	1-6
Y	Gong-Tao Wang et al., Cyclic fatigue of polymer nanocomposites, Engineering Failure Analysis, 2009, 16, 2635-2645 頁	1-6
Y	Hong-Yuan Liu et al., On fracture toughness of nano-particle modified epoxy, Composites: Part B, 2011, 42, 2170-2175 頁	1-6
Y	Hong-Yuan Liu et al., Cyclic fatigue crack propagation of nanoparticle modified epoxy, Composites Science and Technology, 2012, 72, 1530-1538 頁	1-6
Y	N.Y. Yuhana et al., Transmission electron microscopy study of room temperature cured PMMA grafted natural rubber toughened epoxy/layered silicate nanocomposite, Plastics, Rubber and Composites, 2012, Vol. 41, No. 9, 390-395 頁	1-6
Y	尾崎　多文，ナノ分散による高機能絶縁材料，東芝レビュー，2004, Vol. 59 No. 7, 48-51 頁, http://www.toshiba.co.jp/tech/review/2004/07/59_07pdf/f04.pdf	1-6
Y	ナノコンポジット－新たな産業ニーズに応える材料とその設計－，初版第１刷，社団法人　高分子学会行事委員会，2007.12.14，90-93 頁	1-6
A	WO 2013/121571 A1（株式会社日立製作所）2013.08.22，全文（ファミリーなし）	1-6