世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 **B32B 25/10, H05K 9/00, H01B 17/60**	**A1**	(11) 国際公開番号 **WO97/24231** (43) 国際公開日 1997年7月10日(10.07.97)

(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03847

(22) 国際出願日 1996年12月27日(27.12.96)

(30) 優先権データ
特願平7/343961 1995年12月28日(28.12.95) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
デュポン帝人アドバンスドペーパー株式会社
(DUPONT TEIJIN ADVANCED PAPERS LTD.)[JP/JP]
〒153 東京都目黒区下目黒1丁目8-1 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
中石昭夫(NAKAISHI, Akio)[JP/JP]
〒153 東京都目黒区下目黒1丁目8-1
デュポン帝人アドバンスドペーパー株式会社内 Tokyo, (JP)
(74) 代理人
弁理士 谷 義一(TANI, Yoshikazu)
〒107 東京都港区赤坂5丁目1-31
第6セイコービル3階 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 CN, RU, UA, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, SE).

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: **COMPLEX SHEET AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME**

(54)発明の名称 複合体シートおよびその製造方法

(57) Abstract

A molded body comprising a fibrous organic compound and a matrix comprising a resin reinforced with an inorganic filler and having a rubber elasticity are combined with each other so that the percentage of void, specific gravity and thickness-direction thermal conductivity of the resultant product become not more than 10 %, not less than 1 and not more than 2, and not less than 0.4W/mK respectively, whereby a complex sheet is formed. This complex sheet has both the electric insulating characteristics and thermal conductivity, and is excellent in the thermal resistance and flexibility, this sheet being able to be used for electrical equipment of improved heat radiation characteristics.

（５７）要約

繊維状有機化合物からなる成型体と、無機充填材で補強されたゴム弾性を有する樹脂からなるマトリックスとを、内部空隙率が１０％以下、比重が１以上２以下で厚さ方向の熱伝導率が０．４Ｗ／ｍＫ以上となるように複合させて複合体シートとする。この複合体シートは電気絶縁性と熱伝導性を兼ね備え、耐熱性および可撓性にすぐれ、放熱特性の改善された電気機器に使用することができる。

情報としての用途のみ

ＰＣＴに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルギナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	NZ	ニュージーランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TD	チャード
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IT	イタリー	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CG	コンゴー	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CH	スイス	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	US	米国
CI	コート・ジボアール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	KR	大韓民国	PL	ポーランド	VN	ヴィエトナム
CN	中国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル	YU	ユーゴスラビア
CZ	チェッコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LK	スリランカ				
DK	デンマーク						

明細書

複合体シートおよびその製造方法

技術分野

本発明は、熱伝導性、耐熱性、電気特性、耐薬品性、機械特性等にすぐれた複合体シートおよびその製造方法に関する。より詳しくは回転機、変圧器分野の電気絶縁材料として有用な複合体シートに関する。さらに、本発明は、そのような複合体シートを備えた電気機器に関する。

背景技術

従来、耐熱性が要求される電気絶縁分野には耐熱性高分子を素材とする成形体が使用されている。特に芳香族ポリアミド（以下、アラミドと称す）を用いた成型品は、アラミド分子構造に由来する耐熱性、耐薬品性、難燃性を備えた優れた工業材料である。なかでも、ポリメタフェニレンイソフタルアミドのファイブリッドおよび繊維から構成される薄葉紙（商品名 ノーメックス（登録商標））は、耐熱性に優れた電気絶縁紙として広く用いられている。

近年、回転機、変圧器の分野では、使用部材の削減と省スペース化を目的とした機器の小型化の要求が高まっている。それを実現する手段として、回転部分やコイルから発生する熱量を速やかに発散できる熱伝導性の大きな電気絶縁材料が望まれていた。これまでのアラミド薄葉紙は、内部に空気を含有するため、熱伝導性が小さく、上記の要求に十分応えたものでは

なかった。

従来、主としてパワートランジスタ、サイリスタなどの発熱性電子部品の放熱シートとして、耐熱性に優れたシリコーン樹脂に熱伝導性の良い充填材を添加したオルガノポリシロキサン（シリコーン樹脂）組成物および成型品が考案されている。これらは、シリコーン樹脂単独ではなしえない熱伝導性を充填材を加えることで改善したものである。

（1）特開昭５２－１４６５４号公報には、オルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジエンポリシロキサンとシリカ系充填剤、炭酸亜鉛粉末、および白金触媒からなるオルガノポリシロキサン組成物が記載されている。

（2）特開昭５３－１５５５０６号公報には、オルガノポリシロキサンにボロンナイトライド（窒化ホウ素）、低分子量オルガノポリシロキサンおよび硬化剤を加えた熱伝導性シリコーンゴム組成物が記載されている。

（3）特開昭５６－２３４９号公報には、充填剤、有機過酸化物触媒およびシリコーンオイルをポリジオルガノシロキサンに配合し、加硫成型してなる熱伝導性にすぐれた放熱用ゴム状成型品が記載されている。

このように、電気絶縁性と熱伝導性を備えたシリコーン樹脂組成物および成型品は公知である。しかしながらこれら（1）ないし（3）のシリコーン樹脂組成物および成型品は、シリコーン樹脂特有の引き裂きやすさが克服されていないばかりか、充填剤を多量に含有するため、かえって機械的強度を損なう欠点がある。

この問題を解決する目的で、次のようにシリコーン樹脂を他の素材で補強することが提案されている。

（4）特開昭５８－２１４４６号公報には、付加重合型液状シリコーンゴムに熱伝導性を高める充填剤を配合してなる混合物を、補強性の織物または不織布に被覆してシート成型し、しかるのちに架橋することを特徴と

する熱伝導性絶縁シートの製造方法が記載されている。ここで、織物または不織布とは、ガラス繊維、石英繊維、アルミナ繊維、窒化ホウ素繊維、などの無機繊維、あるいはポリエステル、ふっ素樹脂などの有機繊維のいずれからなるものでもよいとされている。

（５）特開昭５８－２１９０３４号公報には、アルミナ粉末を含む流動性シリコーンゴム組成物を、網目状絶縁物上にコーティングし、ついで、これを硬化させる電気絶縁性放熱ゴムシートの製造方法が記載されている。ここで、網目状絶縁物とは、織物、編物、不織布、これらの積層物であり、シリコーン樹脂の耐熱性に見合った耐熱性をもつガラス繊維に、アスベスト、シリコンカーバイド繊維などが例示されている。

上記（４），（５）のいずれにおいても補強材との一体化を促すための流動性のよい、低粘度のシリコーン樹脂を使用している。このように、熱伝導性の大きなシリコーン樹脂シートを製造するにあたり、繊維からなる織物、不織布で補強して引き裂き強さの改善をはかる方法は公知である。

しかしながら、これらの製造方法は、パワートランジスタ、サイリスタなどの発熱性電気電子部品の放熱促進用途を想定したものであり、回転機、トランスのような電気機器の電気絶縁材料にかならずしも適用できるわけではない。回転機、変圧器の電気絶縁材料の場合には、電気絶縁性に加えて次のような特性が特に重要である。

（ア）長期信頼性

大型の回転機、トランスの分野では、耐熱温度が１５５度ないし１８０度まで要求されることが希ではない。特に近年進行している機器の小型化、高度集積化のなかで、より苛酷な環境下で長期間の信頼性を確保するためにはおのずと使用できる材料は限られてくる。そのため、補強材としてはシリコーン樹脂と同等またはそれ以上の耐熱性を備えた素材が好ましい。

（イ）耐ヒートショック性

電機絶縁材料はしばしば加熱－冷却が繰り返される部分に使用される。そのためサーマルショックによる剥離、微小破壊を防ぐためにシリコーン樹脂の線膨張係数（２－５×１０$^{-5}$／度）と同等の熱特性を持つ素材を選択することが重要である。

（ウ）低誘電率

主絶縁材料として使用される場合、交流電場が印加されると、絶縁材料内部に電気的損失のため発熱が生じる。この発熱の程度は絶縁材料の誘電率と誘電損失の積に比例する。したがって、これらの値が小さいものが好ましい。

（エ）可撓性

回転機、変圧器の導体の絶縁用テープに使用する場合、導体に良くなじみ、しわのない巻き状態を実現するにはテープに適度の伸びが必要である。

（オ）軽量性

機器の小型化の重要因子として絶縁材料の軽量性は無視できない項目の一つである。

（カ）ボイドレス

ボイド、すなわち、独立気泡が存在すると、コロナ発生原因につながるとともに熱伝導を妨げる要因となり好ましくない。

これらの観点から、従来提案されている製造方法で作成された、織物や不織布で補強した熱伝導性のシリコーン樹脂シートには次のような問題点が指摘できる。

すなわち、長期信頼性の点では、上記無機繊維および高耐熱性の有機繊維が望ましい。しかし、無機繊維については、（ａ）線膨張係数が小さい（例、Ｅガラス繊維　５×１０$^{-6}$／度）（ｂ）誘電率が大きい、（例、Ｅガ

ラス 誘電率 6．7－（1MHz））、（c）引張り伸度が小さい（通常、2％以下）ため、無機繊維の織物、不織布で補強したシリコーン樹脂シートは可撓性が小さい、などが問題である。さらに、一般に、無機繊維は有機化合物よりも比重が大きいため、軽量化には不利な材料である。

一方、有機繊維のなかでシリコーン樹脂と同等以上の耐熱性を備えたものは、アラミド繊維、ポリエーテルエーテルケトン繊維、ポリテトラフルオロエチレン繊維などに限定される。しかし、有機繊維からなる織物を補強材とすると、（d）縦横の異方性が大きい、（e）拘束された構造体であるため、取り扱い中にシリコーン樹脂と繊維との動きに差が生じ密着性（接着性）が徐々に損なわれるおそれがある、（f）テープ状にスリットするのが容易でない、（g）一般に織物は高価である、などが実用上の問題点として指摘できる。

さらに、上記の耐熱性不織布と付加重合性液状シリコーンゴムを用いたシート成型の場合、不織布の保液性が十分でなく、生産性を損なうことが懸念される。

また、上記引例（4）および（5）の製造方法において、変圧器ではとくに注意を要するボイドの除去に関する配慮が一切なされていない。

発明の開示

このように、従来、電気絶縁性と熱伝導性を兼ね備えた耐熱性の可撓性シートで、変圧器、回転機用途に十分応えた素材は皆無といえる状況であった。

そこで、本発明の課題は、電気絶縁性と熱伝導性を兼ね備え、耐熱性および可撓性にすぐれた複合体シートおよびその製造方法を提供することを

課題とする。

本発明は、また、そのような複合体シートを備えることによって放熱特性の改善された電気機器を提供することを課題とする。

本発明者は、上記状況に鑑み上述の課題を解決するため鋭意検討した結果、ゴム弾性を有する樹脂をマトリックスとし、繊維状有機化合物からなる成形体と無機充填材とでこれを補強し、内部空隙率が１０％以下、比重が1以上２以下であるようにすることで、複合体シートが良好な性能をもち、上述の課題を解決できることを見いだし、本発明に到達した。

すなわち、１）本願の第１の形態に従って提供される複合体シートは、繊維状有機化合物からなる成型体と、無機充填材と、前記成型体と前記無機充填材とにより補強される、ゴム弾性を有する樹脂からなるマトリックス樹脂とを包含するシートであって、内部空隙率が１０％以下、比重が1以上２以下で厚さ方向の熱伝導率が０．４Ｗ／ｍＫ以上であることを特徴とする。

２）上述の１）に記載の複合体シートにおいて、前記繊維状有機化合物からなる成型体がアラミドファイブリッドとアラミド繊維とからなるアラミド紙であってもよく、前記無機充填材は摂氏２０度での熱伝導率が１Ｗ／ｍＫ以上であってもよい。

３）上述の２）に記載の複合体シートにおいて、前記アラミド紙の坪量が１０ｇ／m^2以上２００ｇ／m^2以下であって、少なくとも５重量％の前記アラミド紙を含んでいてもよい。

４）上述の２）または３）に記載の複合体シートにおいて、前記アラミド紙を構成するアラミドがポリメタフェニレンイソフタルアミドであるのが好ましい。

５）上述の１）～４）のいずれかに記載の複合体シートにおいて、前記

無機充填材は摂氏２０度での熱伝導率が５Ｗ／ｍＫ以上であるのが好ましい。

６）上述の１）～５）のいずれかに記載の複合体シートにおいて、前記無機充填材が、酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、酸化マグネシウム、および酸化ベリリウムから選ばれた少なくとも１種類の無機充填材であるのが好ましい。

７）上述の１）～６）のいずれかに記載の複合体シートにおいて、前記マトリックス樹脂がシリコーンゴムであるのが好ましい。

８）本発明の第２の形態に従う複合体シートの製造方法は、上述の１）～７）のいずれかに記載の複合体シートを製造する複合体シートの製造方法であって、無機充填材をアラミドファイブリッドおよびアラミド繊維からなる成型体またはゴム弾性を有するマトリックス樹脂の一方に共存させ、前記成型体と前記マトリックス樹脂とを接触させて複合化することを特徴とする。

９）本発明の第３の形態に従う複合体シートの製造方法は、上述の１）ないし７）のいずれかに記載の複合体シートを製造する複合体シートの製造方法であって、アラミドファイブリッドおよびアラミド繊維からなる成型体に、無機充填材を含有するゴム弾性を有する樹脂を含浸または塗布することで複合化することを特徴とする。

１０）本発明の第４の形態に従う放熱特性の改善された電気機器は、上述の１）～７）のいずれかに記載の複合体シートを備えたことを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において、繊維状有機化合物からなる成形体は、アラミドファイブリッドおよびアラミド繊維からなるアラミド紙が好ましい。ここでアラミドとはアミド結合の６０％以上が芳香環に直接結合した線状高分子化合物を意味する。このようなアラミドとしてポリメタフェニレンイソフタルアミド、およびその共重合体、ポリパラフェニレンテレフタルアミドおよびその共重合体、ポリ（パラフェニレン）－コポリ（３，４ジフェニルエーテル）テレフタールアミドなどが例示できる。この中で、ポリメタフェニレンイソフタルアミドが、良好な成型加工性、熱融着性を備えている点で好ましく用いられる。ポリメタフェニレンイソフタルアミドはイソフタル酸塩化物およびメタフェニレンジアミンを用いた従来公知の界面重合法、溶液重合法等により工業的に製造できる。

アラミドファイブリッドとは、抄紙性を有するフィルム状のアラミド粒子のことをいい、アラミドパルプとも呼ばれる（特公昭３５－１１８５１号公報、特公昭３７－５７５２号公報等参照）。アラミドファイブリッドは、通常の木材パルプと同じように、離解、叩解処理を施し抄紙原料として用いることができる。この場合、アラミド紙の特性を良好に維持するためアラミドファイブリッドの濾水度（フリーネス）を調節するのが好ましく、通常カナダ標準フリーネスで５０ｍｌ以上５００ｍｌ未満の範囲から選ばれる。

アラミド繊維とは、アラミドを原料とする繊維である。このような繊維として、帝人（株）の「コーネックス（登録商標）」「テクノーラ（登録商標）」、ユニチカ（株）の「アピエール（登録商標）」、デュポン社の

「ノーメックス（登録商標）」「ケブラー（登録商標）」、アクゾ社の「トワロン（登録商標）」等が例示できるがこれらに限定されるわけではない。

本発明では、繊維の好ましい繊度は０．５デニール以上２０デニール未満、長さは１ｍｍ以上５０ｍｍ未満の範囲から選ばれる。長さが１ｍｍよりも小さいと、複合体の力学特性が低下する。

一方、５０ｍｍ以上のものは湿式法での不織布製造に当たり「からみ」「結束」などが発生しやすく欠陥の原因となりやすいため好ましくない。同様に繊度が０．５デニール未満繊維は、湿式法での製造において凝集を招きやすく好ましくない。また、２０デニール以上の繊維は、繊維直径が大きくなり過ぎるため（例えば、真円形状で直径は４５ミクロン以上）、アスペクト比の低下、力学的補強効果の低減、不織布均一性不良などの不都合が生じる。

本発明においてアラミド紙とは、上記アラミドファイブリッドおよび／またはアラミド繊維を、乾式法または湿式法にて製造したシート状の成形体を意味する。

アラミド紙のアラミドファイブリッド／アラミド繊維の構成割合は、５／９５－１００／０（重量％）の範囲の任意の値が選ばれる。

本発明において、アラミドファイブリッドおよび／またはアラミド繊維からなるアラミド紙に対して紙の特性を損なわない範囲で別に耐熱性繊維を加えることは差しつかえない。このような耐熱性繊維として、ポリフェニレンスルフィド繊維、ポリエーテルエーテルケトン繊維、ポリエステル繊維、アリレート繊維、液晶ポリエステル繊維、ポリエチレンナフタレート繊維などの有機繊維、ガラス繊維、ロックウール、アスベスト、ボロン繊維、アルミナ繊維などの無機繊維を例示できるが、これらに限定される

わけではない。

アラミド紙の坪量（１m^{2}あたりの質量；単位ｇ／m^2）は、１０－２００ｇ／m^{2}の範囲が好ましい。坪量が１０ｇ／m^{2}よりも小さい紙は、一般に、厚み、坪量の均一性が不足し、安定した性能の複合体シートが得られにくい。一方、２００ｇ／m^{2}を上回る坪量の紙については、後述する樹脂との複合化後に所望の熱伝導性が得にくいという問題点がある。

このようなアラミド紙を製造するにはスパンレース法、湿式抄造法、など従来既知の方法が適用できる。また、製造されたシートを熱圧加工して表面平滑性、機械的特性などの紙特性を向上させることもできる。

本発明において、基材にアラミド紙を好ましく用いる理由として（１）耐熱性，難燃性などの優れた特性を備えていること、（２）従来のガラスクロスーシリコーンゴム複合体の欠点である可撓性不足の改善に効果があること、（３）被覆性の大きなアラミドファイブリッドを含むため複合体シートの絶縁破壊特性を損なわないこと、（４）保液性が大きいため樹脂含浸、塗布加工などの既存技術を適用でき複合体シートを製造するのに有利であること、（５）アラミドの比重が１．４程度と小さく軽量複合体シートの製造に寄与できること、（６）アラミド素材はシリコーン樹脂と同等の熱膨張率のためヒートショックによる欠陥生成のおそれが小さいと期待できること、などを上げることができる。

本発明において無機充填材（フィラー）とは、粒状、繊維状、板状または無定形状の無機化合物の粒子である。無機充填材の熱伝導率は１Ｗ／ｍＫ（温度：摂氏２０度）以上のものが好ましい。かかる無機充填材としては、ケイ酸カルシウム、重質ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化アルミニウム、、炭化ケイ素、窒化ケイ素、チタン酸カリウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、酸化チタン、酸化ケイ素、窒化アルミニウム、

ホウ酸アルミニウム、酸化ホウ素、酸化ベリリウム、炭酸カルシウム、ガラス、雲母、滑石などの無機化合物が例示できるが無論これらに限定されるわけではない。なかでも熱伝導性の比較的大きな酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化ベリリウムなどの無機化合物が好ましく選択される。なお、熱伝導率が５Ｗ／ｍＫ以上であればより好ましい。なお、これら無機化合物が結晶性物質の場合、熱伝導率は異方性を示すことが一般的である。そこで本発明では粉体焼結した成型物のバルクの熱伝導率で無機化合物の熱伝導率と定義する。これら、無機化合物の選択の目安として、例えば粉体を焼結して得られた成形体の絶縁破壊電圧が１０ｋｖ／ｍｍ以上、体積固有抵抗値が10^{13}オームｃｍ以上のものをあげることができる。したがって本発明の主旨から、熱伝導率が大きくても熱伝導体である金属単体は使用できない。

使用する無機充填材の大きさは様々でありこれを一義的に定義するのは困難であるが、形状が粒状の場合は径がおおよそ０．１ミクロンから１ｍｍの範囲のもの、繊維状の場合は長さ１０ミクロン以上１０ｍｍ以下のものが通常用いられる。

本発明においてゴム弾性を有するマトリックス樹脂とは、樹脂を構成する高分子鎖１本につき少なくとも１個の架橋点をもつ樹脂である。ここで、架橋点とは、高分子鎖が他の高分子鎖と化学的または物理的に連結した部位のことである。前者の場合は化学結合が、後者では結晶領域または凝集箇所が架橋点となる。ゴム弾性が発現されるには、架橋点間の高分子鎖が、その高分子鎖のガラス転移点以上の温度環境にあることが必須の要件である。したがって、一般に、室温にてゴム弾性を示す樹脂は、架橋間の高分子鎖のガラス転移点が室温以下のものである。

本発明においてゴム弾性とは、大変形後、応力除去によって変形がほぼ

完全に回復することを意味するが、レオロジー的には、ガラス状態と流動状態の中間温度領域に位置する粘弾性挙動が、室温またはそれ以下の温度にて発現する性質をいう。

このようなゴム弾性を有する樹脂としては、スチレンーブタジエンゴム、ハイスチレンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ニトリルブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム、シリコーンゴム、室温加硫型シリコーンゴム、水素化ニトリルゴム、ポリエーテル系特殊ゴム、フッ素ゴム、四フッ化エチレンプロピレンゴム、アクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、エピクロロヒドリンゴム、プロピレンオキシドゴム、エチレンアクリルゴム、ノルボルネンゴム、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、塩ビ系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーなどの高分子化合物が例示できる。この中、耐熱性、耐薬品性、難燃性に優れる点でシリコーンゴム系、フッ素ゴム系が好ましく、とりわけ、シリコーンゴムが好ましい。

シリコーンゴムは、ポリジメチルシロキサン類を過酸化物などの架橋剤を用いて架橋したもの、付加重合型液状シリコーンを白金触媒で架橋したものなどが使用できる。

本発明で、複合化シートの熱伝導性を向上させるという点では、必ずしもゴム弾性を有する樹脂のみを用いる必然性はない。しかし、従来使用されていた電気絶縁用アラミド紙の加工しやすさ、可撓性、取り扱い性などの特性を大きく損なわない点を重視すると、ゴム弾性樹脂が好ましく選択される。

複合体シートの内部空隙率は１０％以下が好ましい。ここで、内部空隙

とは、マトリックス樹脂の浸透が十分ない結果生成した独立気泡（ボイド）、と定義される。内部空隙の存在は、高電圧印加状態でのコロナ発生が懸念される、熱伝導を妨げるなどの理由で、好ましくない。複合体シート中の繊維状有機化合物からなる成形体の重量比が小さい場合は、内部空隙率は次式で算出される。

内部空隙率（%）

＝（１－（複合体シートの比重）／（充填材＋マトリックス樹脂混合物の比重））×１００

本発明者らの検討によると、内部空隙率に対して熱伝導率は指数関数的に低下する傾向が観察された。

本発明の複合体シートの比重は、１以上２以下が好ましい。比重が１より小さいものは内部に多くの空隙を持つことを示唆する。一方比重が２を上回るシートは軽量性を損なう、誘電率を大きくするなどの問題点が生じてくる。

次に、本発明における複合体シートの構成について説明する。本発明の複合体シートは、上述のアラミド紙と、無機充填材とゴム弾性を有するマトリックス樹脂とから構成される。これら３種類の素材を複合化させる方法は様々なものが考えられるが、

（ａ）あらかじめ無機充填材を混合した樹脂をアラミド紙に含浸または塗布する方法、

（ｂ）アラミド紙を製造する際に無機充填材を添加しその後樹脂を含浸または塗布する方法、

（ｃ）アラミド紙に無機充填材の分散液を散布または含浸させ、その後樹脂を含浸または塗布する方法

などが例示できる。いずれの方法によっても、繊維状有機化合物からなる

成型体と、無機充填材と、ゴム弾性を有する樹脂（マトリックス樹脂）が相互に緊密に接触し空隙率の低い構造体を形成することができる。

この中で（ａ）の方法が最も実用的であると考えられるので、以下にこの実施方法について詳述する。

無機充填材とマトリックス樹脂との混合方法には特に制約はないが、使用する樹脂の性状によって次の二通りに大別できる。すなわち樹脂が液状の低粘性のものなら無機充填材を添加した後、攪拌翼を備えた容器内で攪拌混合する方法が簡便である。一方、高い粘性または固体状のものは、加熱または溶剤希釈によって可塑性を向上し、これに無機充填材を加えて混練押し出し機やニーダーなどの設備にて混合する方法が推奨できる。いうまでもなく混合の方法はこれらに限定されるものではない。

上記の方法において樹脂に添加する無機充填材の量は、樹脂１００重量部に対して５－２００重量部、より好ましくは１０－１５０重量部の範囲が選ばれる。この範囲の上限は充填材混合物の粘度、流動性から規定され、一方、下限は複合体シートの熱伝導特性からの制約である。

アラミド紙と複合化されるゴム弾性を有する樹脂の量は、アラミド紙の空隙率、紙への樹脂の浸透の具合によって変わるが、完全浸透の場合、紙の重量に対し０．２５倍以上が必要となる。また浸透が不完全な場合には前記の内部空隙率および比重の範囲に入ることが望ましい。

樹脂をアラミド紙に含浸させる方法としては、加熱または溶剤希釈によって可塑性を向上させた樹脂をアラミド紙上に吐出する方法、樹脂液または可塑化樹脂にアラミド紙をディップする方法、等任意の方法が採用できる。いずれの場合も含浸を促進する目的でロールまたはプレスにて加圧しても構わない。樹脂が熱硬化性の場合、樹脂含浸したアラミド紙を適当な条件にて加熱および／または熱圧処理できる。

アラミド紙に樹脂を塗工するには、既知の塗工方式の機械が適用できる。そのような塗工機の例としては、エアドクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、トランスファーロールコーター、グラビアコーター、キスロールコーター、キャストコーター、スプレインコーター、カーテンコーターなどがあるが、これらに限定されるわけではない。

アラミド紙と樹脂とを複合化するにあたり、紙と樹脂との接着をより強固なものにするため、アラミド紙に表面処理を施すこともできる。この処理としては、プラズマ処理、コロナ放電処理、プライマー処理などが例示できるが、これらに限定されるものではない。

この複合化において、シートの厚みは０．０１ｍｍ以上１０ｍｍ未満の範囲になるよう調節される。

厚みの下限はアラミド紙の坪量の制約に由来する。一方、複合化シートの厚みを１０ｍｍ以上にするのは、相対的に紙の寄与を大きく減らすことになり、機械特性が損なわれる。

本発明において、異なる構成のアラミド紙を積層、ラミネートしたものを樹脂含浸して複合化することが出来る。一例として、シートの剛性を向上する目的で、パラアラミド繊維を含有する紙と他のアラミド紙を積層した、多層構造複合体シートも本発明の範疇に含まれる。さらに樹脂の弾性特性、力学特性を改善する目的で、複数の樹脂をブレンドして使用することも出来る。また、複数の種類の樹脂を逐次的に含浸加工しても構わない。

本発明において、複合体シートの厚み方向の熱伝導率は０．４Ｗ／ｍＫ（温度：摂氏２０度）以上のものが好ましい。基材として使用するアラミド紙の熱伝導率は、高々０．２Ｗ／ｍＫ程度であるため、これを上回るものがよい。さらに好ましくは、０．５Ｗ／ｍＫ以上のものが特に良い。

実施例

以下、本発明について実施例を挙げて説明する。なお、これらは本発明の内容を何ら限定するものではない。また、特に断らないかぎり、部は重量部を意味する。

（測定方法）

（１）シートの坪量、厚みの測定

ＪＩＳ Ｃ２１１１に準じて実施した。

（２）引き裂き強さ強度

ＪＩＳ Ｐ８１１６に従って測定した。

（３）熱伝導測定

京都電子工業（株）製 迅速熱伝導率計ＱＴＭ－Ｄ２にて測定した。シートはあらかじめ温度２３度、湿度５５％の部屋で２４時間おいてから測定に供した。

（４）絶縁破壊電圧

ＪＩＳ－Ｃ２１１１に準じて実施した。

（５）誘電率

ＪＩＳ Ｃ２３１８に記載の方法で測定した。

（６）透気度

ガーレー式透気度計を用い、１００ｃｃの空気がシートを通過する時間（透気度）を測定した。一連のシートについては、この時間が短いほど多孔質であるといえる。

（参考例）

（１）原料調製

特公昭５２－１５１６２４号公報に記載のステーターとローターの組み

合わせで構成される湿式沈殿機を用いる方法で、ポリメタフェニレンイソフタルアミドのファイブリッドを製造した。これを、離解機、叩解機で処理しカナダ標準濾水度（ＣＳＦ）を、１０５ｍｌに調節した。一方、帝人（株）製メタアラミド繊維（帝人コーネックス（登録商標））を、長さ６ｍｍに切断し抄紙用原料とした。この繊維の繊度は２デニールであった。

（２）アラミド紙の製造

調製したアラミドファイブリッドと繊維をおのおの水中で分散しスラリーを作成した。このスラリーを、アラミドファイブリッド／アラミド繊維＝２０／８０の比率になるよう混合した後、フォードリニヤー型抄紙機へ送液し、脱水、搾水、乾燥して巻取り、アラミド紙を得た。この紙の主要特性を表１に示す。

表１

繊維／ファイブリッド	ｗｔ％	２０／８０
坪　量	g/m^2	７５
厚　み	ｍｍ	０．２３６
嵩密度	g/cm^3	０．３２
透気度	秒／100cc	１５０

（実施例１）

上記参考例で製造したアラミド紙に、付加重合型液状シリコーン樹脂（ダウコーニング社　シラスコン（登録商標）　ＲＴＶ　ＤＫＱ４－３１７　高熱伝導率セラミックス含有品、熱伝導率；０．８０Ｗ／ｍＫ　比重１．７５）１００部をトルエン８０部で希釈したものを大気圧下で含浸させた。さらに、シリコーン樹脂１００部をトルエン５０部で希釈したもので再度

含浸した。次に、未希釈樹脂を片面に塗布した後、摂氏１２０度にて５分間熱圧した。得られたシートは、しなやかで可撓性に富むものであった。

（実施例２）

上記実施例（１）においてトルエン５０部希釈樹脂の含浸を省略した以外は同一の処理を施したシートを作成した。得られたシートは、しなやかで可撓性に富むものであった。

実施例１－２で作成した複合体シートの特性を表２にまとめた。

表２

	単 位	実施例１	実施例２
アラミド紙坪量	g／m^2	７５	７５
アラミド紙厚み	mm	０．２３６	０．２３６
アラミド紙密度	mm	０．３２	０．３２
アラミド紙透気度	秒／100cc	１５０	１５０
充填材体積固有抵抗値	オームｃｍ	＞10^{13}	＞10^{13}
充填材熱伝導率	W／mK	＞２１	＞２１
複合体シート坪量	g／m^2	７８８	８２３
複合体シート厚み	mm	０．４５	０．４８
複合体シート密度	g／cm^3	１．７５	１．７１
複合体シート引裂強さ	kg	０．８１	０．７８
複合体シート絶縁破壊電圧	kv／mm	１５	１４
複合体シート内部空隙率	%	０	２．３
複合体シート熱伝導率	W／mK	０．７４	０．７０

（比較例１，２および３）

実施例１と同一のアラミド紙を使用し含浸工程を変更したシートを作成した。含浸内容を表３および表４に示す。あわせて含浸シートの特性を表４に示す。

表３

比較例	第１含浸	第２含浸	片面塗布	熱圧
1	実施	実施	実施せず	実施せず
2	実施	実施せず	実施せず	実施
3	実施	実施	実施せず	実施

表４

比較例	坪量	密度	空隙率	熱伝導率
	g/m^2	g/cm^3	%	W／mK
1	３２３	０．８３	５３	０．０９
2	２９５	１．４０	２０	０．３０
3	３１８	１．５１	１４	０．３９

内部空隙率が１０％を上回ると熱伝導率が０．４０W／mKよりも小さくなることが判明した。

産業上の利用可能性

本発明に従えば、高い熱伝導性と電気絶縁特性を兼ね備え、可撓性に富

む耐熱性アラミド複合体シートを提供できる。このような複合体シートは回転機、変圧器などの電気機器の絶縁素材として広く利用できる。特に、速やかな熱発散が求められる小型高集積タイプの機器の電気絶縁材に好ましく使用できる。

電気機器の放熱特性が改善され小型化が実現される結果として、使用部材の削減および安価部材への代替等によるコスト低減効果、省スペース、軽量化、省エネルギー化等の効果が期待できる。

請求の範囲

1．　繊維状有機化合物からなる成型体と、無機充填材と、前記成型体と前記無機充填材とにより補強される、ゴム弾性を有する樹脂からなるマトリックス樹脂とを包含するシートであって、内部空隙率が１０％以下、比重が１以上２以下で厚さ方向の熱伝導率が０．４Ｗ／ｍＫ以上であることを特徴とする複合体シート。

2．　前記繊維状有機化合物からなる成型体がアラミドファイブリッドとアラミド繊維とからなるアラミド紙であり、前記無機充填材は摂氏２０度での熱伝導率が１Ｗ／ｍＫ以上であることを特徴とする請求項１に記載の複合体シート。

3．　前記アラミド紙の坪量が１０ｇ／m^2以上２００ｇ／m^2以下であって、少なくとも５重量％の前記アラミド紙を含むことを特徴とする請求項２に記載の複合体シート。

4．　前記アラミド紙を構成するアラミドがポリメタフェニレンイソフタルアミドであることを特徴とする請求項２または３に記載の複合体シート。

5．　前記無機充填材は摂氏２０度での熱伝導率が５Ｗ／ｍＫ以上であることを特徴とする請求項１ないし４のいずれかに記載の複合体シート。

6．　前記無機充填材が、酸化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、酸化マグネシウム、および酸化ベリリウムから選ばれた少なくとも１種類

無機充填材であることを特徴とする請求項１ないし５のいずれかに記載の複合体シート。

７． 前記マトリックス樹脂がシリコーンゴムであることを特徴とする請求項１ないし６のいずれかに記載の複合体シート。

８． 請求項１ないし７のいずれかに記載の複合体シートを製造する方法であって、無機充填材をアラミドファイブリッドおよびアラミド繊維からなる成型体またはゴム弾性を有するマトリックス樹脂の一方に共存させ、前記成型体と前記マトリックス樹脂とを接触させて複合化することを特徴とする複合体シートの製造方法。

９． 請求項１ないし７のいずれかに記載の複合体シートを製造する方法であって、アラミドファイブリッドおよびアラミド繊維からなる成型体に、無機充填材を含有するゴム弾性を有する樹脂を含浸または塗布することで複合化することを特徴とする複合体シートの製造方法。

１０． 請求項１ないし７のいずれかに記載の複合体シートを備えたことを特徴とする放熱特性の改善された電気機器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP96/03847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^6 B32B25/10, H05K9/00, H01B17/60

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)

Int. Cl^6 B32B25/10-20, H05K9/00, H01B17/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Jitsuyo Shinan Keisai Koho	1994 - 1996

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 53-90000, A (Unitika Ltd.), August 8, 1978 (08. 08. 78), Claim (Family: none)	1 - 10
A	JP, 58-218711, A (Hitachi Cable, Ltd.), December 20, 1983 (20. 12. 83), Claim (Family: none)	1 - 10
A	JP, 62-44914, A (Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.), February 26, 1987 (26. 02. 87), Claim (Family: none)	1 - 10

☐ 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 document 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
April 1, 1997 (01. 04. 97)	April 8, 1997 (08. 04. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP96／03847

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl[6]　B32B25／10, H05K9／00, H01B17／60

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[6]　B32B25／10－20, H05K9／00, H01B17／60

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　1926－1996年
日本国公開実用新案公報　1971－1996年
日本国実用新案掲載公報　1994－1996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）

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP, 53－90000, A（ユニチカ株式会社）8. 8月. 1978（08. 08. 78）, 特許請求の範囲, （ファミリーなし）	1－10
A	JP, 58－218711, A（日立電線株式会社）20. 12月. 1983（20. 12. 83）, 特許請求の範囲, （ファミリーなし）	1－10
A	JP, 62－44914, A（山陽国策パルプ株式会社）26. 2月. 1987（26. 02. 87）, 特許請求の範囲, （ファミリーなし）	1－10

☐ 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」先行文献ではあるが、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
01. 04. 97	08.04.97

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
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）　4F　9633
増田　亮子　印

電話番号　03－3581－1101　内線　3431