(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5675367号
(P5675367)

(45)発行日　平成27年2月25日(2015.2.25)　(24)登録日　平成27年1月9日(2015.1.9)

(51)Int.Cl.		F I		
C09J 167/07	(2006.01)	C09J	167/07	
C08L 79/08	(2006.01)	C08L	79/08	D
C08L 67/06	(2006.01)	C08L	67/06	
C08F 283/01	(2006.01)	C08F	283/01	
C09J 179/08	(2006.01)	C09J	179/08	

請求項の数 2　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-539774 (P2010-539774)
(86)(22)出願日　平成20年12月18日 (2008.12.18)
(65)公表番号　特表2011-512420 (P2011-512420A)
(43)公表日　平成23年4月21日 (2011.4.21)
(86)国際出願番号　PCT/US2008/087334
(87)国際公開番号　WO2009/085898
(87)国際公開日　平成21年7月9日 (2009.7.9)
審査請求日　平成23年12月14日 (2011.12.14)
(31)優先権主張番号　61/008,473
(32)優先日　平成19年12月20日 (2007.12.20)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　513018659
コーティングス　フォーリン　アイピー　カンパニー,　エルエルシー
Ｃｏａｔｉｎｇｓ　Ｆｏｒｅｉｇｎ　ＩＰ　Ｃｏ.,　ＬＬＣ
アメリカ合衆国　１９８０１　デラウェア州　ウィルミントン　オレンジ　ストリート　１２０９　ザ　コーポレイション　トラスト　カンパニー　コーポレイション　トラスト　センター
(74)代理人　100092093
弁理士　辻居　幸一
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】巻回物を固定するための組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ａ）(i) 少なくとも１つの不飽和モノ－、ジ－またはトリカルボン酸および／またはモノ－、ジ－またはトリカルボン酸基含有分子、
(ii) 少なくとも１つのポリオールおよび／または、
(iii) 不飽和ポリエステルイミドの場合、５員環イミド部分を有する少なくとも１つのイミド、
の反応によって得られる１～９０重量％の少なくとも１つのα、β－不飽和ポリエステル樹脂および／またはα、β－不飽和ポリエステルイミド樹脂、
Ｂ）構成要素Ａ）およびＣ）と反応する官能基を有する、０．１～８０重量％の少なくとも１つの無機および／または有機－無機ハイブリッド構成要素、
ここで、上記構成要素Ｂ）は、無機／有機構造物を形成できる、化学部分－ＯＨ、－ＯＲ（式中、Ｒは脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基である）、－ＯＣ（Ｏ）Ｒ（式中、Ｒは脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基である）、－NH_2、ＮＨＲ（式中、Ｒは脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基である）、－ＮＲＲ’（式中、ＲおよびＲ’は脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基であり、同一であることができる）、－Ｎ［Ｃ（Ｏ）Ｒ］Ｒ’（式中、ＲおよびＲ’は脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基であり同一であることができる）、－Ｎ［Ｃ（Ｏ）Ｒ］［Ｃ（Ｏ）Ｒ’］（式中、ＲおよびＲ’は脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基であり、同一であることができる）、－ＳＨ、－ＳＲ（式中、Ｒは脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基であ

る）、－ＳＣ（Ｏ）Ｒ（式中、Ｒは脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基である）の一部である、少なくとも１つの炭素、酸素、窒素、イオウおよび／またはハロゲン原子と化学結合する、少なくとも１つの金属、半金属および／または非金属の反応性物質である、および／または

上記構成要素Ｂ）は、金属、半金属または非金属の少なくとも１つの酸化物の無機ポリマー物質であって、前記無機ポリマー物質は反応性基を有し、前記金属、半金属または非金属は、炭素、酸素、窒素、イオウおよび／またはハロゲン原子にポリマー形成時に化学結合する、前記無機ポリマー物質である、

Ｃ）ラジカル重合性である１つ以上のビニルまたはアリル二重結合を有するエチレン性不飽和構造を有する、構成要素Ａ）およびＢ）と反応する、２～８０重量％の少なくとも１つのモノマーおよび／またはオリゴマー不飽和構成要素、および

Ｄ）０～１５重量％の一般的に使用される添加剤

を含んでなり、重量％は組成物総重量を基準とする、巻回物を固定するための組成物。

【請求項２】

（ａ）請求項１に記載の組成物を塗布することで巻回物を含浸する工程と、

（ｂ）前記塗布した組成物を硬化させる工程と

を含んでなる、巻回物を固定する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、巻回物への優れた含浸特性ならびに非常に良好な電気絶縁および熱伝導性を提供する、特に電気機器中の電気巻線である巻回物を固定するための組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

電気コイルおよび巻線、特に電気装置中のマグネットワイヤの巻線などの巻回物を（例えば浸漬、液浸、細流滴下または流し込み技術によって）含浸するのに適し、ならびに固定子、回転子、および変圧器などの電気装置の鋳造に適し、機械的強化および固定に適した組成物中の不飽和ポリマーの使用については、当該技術分野で良く知られている。これらの用途では典型的に、電気絶縁、振動に対する電気巻線の安定化、改善された時効挙動、および化学的および機械的影響に対する保護を提供する、様々な樹脂が使用できる。電気装置の小型化が、効率的なモーターのためのますます重要な主題になってきているため、電気装置全体の改善された熱伝導性はこの方向での重要な特質になっており、含浸組成物はそのための重要な構成要素である。

【０００３】

絶縁特性および熱伝導性は、例えば二酸化チタン、シリカ、およびアルミニウムなどの無機充填材を使用して改善できる。しかしこのような充填材を含有する含浸材料は、典型的にあまり均質でない。これは組成物の保存条件に関わる問題を引き起こしうる。さらに、電気巻線の空洞内への浸透不良、ならびに電気装置の操作中の含浸不良をもたらしうる。独国特許出願公開第２６３８０４７号明細書および国際公開第２００７／０４５６３３号パンフレットは、サイズを低下させた充填材粒子の使用を開示するが、均質性は依然として検討課題である。また、水性シリカ粒子の使用は、含浸系中への好ましくない水の組み込みにつながり、および／または無機充填材粒子は、粘度の顕著な増大をもたらしうる。これは良好な含浸性のために好ましくない。

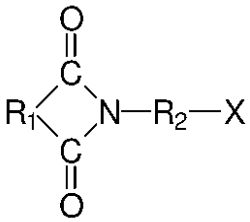
【０００４】

ワイヤエナメル中の無機充填材は電気装置寿命を伸ばすことが知られており、例えば国際公開第００／５４２８６号パンフレット、米国特許第４７６０２９６号明細書を参照されたい。国際公開第００／５４２８６号パンフレットは、機械的応力の下で高い機械的および絶縁特性を提供する反応性粒子を含んでなる、電線のための有機－無機ハイブリッド網状組織組成物を開示する。

【発明の概要】

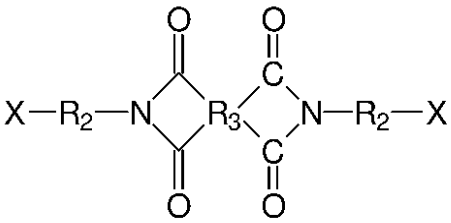
【課題を解決するための手段】
【０００５】
本発明は、
Ａ）少なくとも１つの不飽和モノ－、ジ－またはトリカルボン酸および／またはモノ－、ジ－またはトリカルボン酸基含有分子、少なくとも１つのポリオールおよび／または、不飽和ポリエステルイミドの場合、５員環イミド部分を有する少なくとも１つのイミドをベースとする０～９０重量％の少なくとも１つのα、β－不飽和ポリエステルおよび／またはポリエステルイミド樹脂、
Ｂ）構成要素Ａ）およびＣ）と反応する官能基を有する、０．１～８０重量％の少なくとも１つの無機および／または有機－無機ハイブリッド構成要素、
Ｃ）構成要素Ａ）およびＢ）と反応する、２～８０重量％の少なくとも１つのモノマーおよび／またはオリゴマー不飽和構成要素、および
Ｄ）０～１５重量％の一般的に使用される添加剤
を含んでなり、重量％は組成物総重量を基準とする、巻回物(wound item)を固定(fix)するための組成物を提供する。
【０００６】
本発明の組成物は、優れた接着および熱安定性と共に、優れた熱転写特性および高レベルの電気絶縁特性を提供する。意外なことに無機物質が高レベルであっても、低粘度のお陰で優れた含浸特性が達成できる。
【発明を実施するための形態】
【０００７】
以下の詳細な説明を読むことで、本発明の特徴および利点は当業者により容易に理解されるであろう。明確さのために、別々の実施態様の文脈で上および下で述べられる、本発明のこれらの特定の特徴はまた、単一実施態様中に組み合わせて提供されてもよいものと理解される。反対に、簡潔さのために、単一実施態様の文脈で述べられている本発明の様々な特徴はまた、別々に、またはあらゆる下位組み合わせで提供されてもよい。さらに特に断りのない限り、単数形への言及は、複数形もまた含んでもよい（例えば「ａ」および「ａｎ」は１つ、または１つ以上に言及してもよい）。
【０００８】
記載の範囲の数値の上下のわずかな変動を使用して、範囲内の値と実質的に同一結果を達成できる。またこれらの範囲の開示は、最小および最大値の間の全ての値を含む連続の範囲として意図される。
【０００９】
「典型的な」という用語は、「当業者に既知である」を意味する。
【００１０】
本説明で述べられる全ての数または重量平均モル質量データは、ゲル透過クロマトグラフィー（ＧＰＣ；不動相としてジビニルベンゼン－架橋ポリスチレン、液相としてテトラヒドロフラン、ポリスチレン標準）によって測定され、または測定される予定である。
【００１１】
（メタ）アクリルという用語は、本文献においてアクリルおよび／またはメタクリルを指す。
【００１２】
本発明に従った組成物は、硬化後に組成物の無機および有機物品間に化学的網状組織を提供する。
【００１３】
本発明に従った組成物は、組成物総重量を基準とした重量％で、０～９０重量％、好ましくは１～６０重量％、特に好ましくは１５～６０重量％の範囲の構成要素Ａ）の少なくとも１つのポリエステルおよび／またはポリエステルイミド樹脂を含んでなる。構成要素Ａ）の樹脂は、８０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満、好ましくは６０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満のヒドロキシル値、７０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満、好ましくは５０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満の酸価、ならびに

１００ｇの樹脂Ａ）当たり０～０．１ｍｏｌのウレタン基濃度を有してもよい。
【００１４】
構成要素Ａ）は、
（ａ）少なくとも１つのα、β－エチレン性不飽和ジカルボン酸、その無水物および／またはα、β－エチレン性不飽和ジカルボン酸のエステル、および
（ｂ）分子当たり１つ以上、好ましくは２、３または４個のヒドロキシル官能基を有する少なくとも１つのアルコール、および，
（ｃ）ポリエステルイミドの場合、式、
【化１】



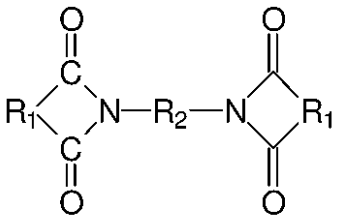
(式 1)

（式中、
カルボニル基は１．２－位にある）
または
【化２】



(式 2)

（式中、
４つのカルボニル基のうち少なくとも２つは１．２－位にある）、
または
【化３】



(式 3)

（式中、
R_1は少なくとも１つの反応性カルボキシルまたは水酸基またはＣ＝Ｃ二重結合またはそれらの組み合わせを含有する脂肪族、脂環式または芳香族部分であり、
R_2は、２～３０個の炭素原子を有する脂肪族、芳香族または脂環式部分であり、それは酸素または窒素原子もまた含有してもよく、
R_3は脂肪族、脂環式または芳香族部分であり、
Ｘはヒドロキシルまたはカルボキシ官能基である）
の物質を含有する少なくとも１つのイミド基、および
（ｄ）場合により（ａ）とは異なる１つ以上のモノ、ジ－またはトリカルボン酸、および

（ｅ）場合により１つ以上のポリエーテルポリオールまたはポリマー性ポリオール、および
（ｆ）場合により１つ以上のポリイソシアネート
の反応によって得ることができる。

【００１５】

反応構成要素ａ）～ｆ）の比率は、当業者には既知であるように、１００ｇの構成要素Ａ）が構成要素（ａ）からの０．０５～０．５０ｍｏｌの重合性α、β－エチレン性不飽和基を含有し、ポリエステルイミドの場合、Ａ）中のイミド（ｉｍｉｄｉｃａｌｌｙ）結合窒素の量がＡ）を基準として少なくとも０．５重量％、好ましくは少なくとも１．５重量％であるように選択される。構成要素Ａ）の数平均分子量は、例えば４００～５０００ｇ／ｍｏｌの範囲である。

【００１６】

典型的なα、β－エチレン性不飽和ジカルボン酸（ａ）は、例えば４または５個の炭素原子を有するものであり、またはそれらの無水物またはエステルである。例は、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸無水物またはメサコン酸である。好ましくは、無水マレイン酸が使用される。

【００１７】

（ｂ）の典型的なアルコールは、例えば８（９）－ヒドロキシトリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デセ－３－エン、１，４－ビス－ヒドロキシメチルシクロヘキサン、２，２－ビス－（４－ヒドロキシシクロヘキシル）－プロパン、ネオペンチルグリコール（ＮＰＧ）、トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレート（ＴＨＥＩＣ）、およびペンタエリトリトールのように、２～１８個の炭素原子を有するモノ－、ジ－または三官能性アルコールである。トリオールの使用は、分枝構造をもたらす。

【００１８】

典型的なイミド基含有基材（ｃ）は、トリメリット酸無水物、３，３’，４－ベンゾフェノントリカルボン酸無水物、トリカルバリル酸のようなトリカルボン酸またはそれらの無水物、またはテトラヒドロフタル酸無水物、エンド－メチレンテトラヒドロフタル酸無水物または無水マレイン酸のような不飽和脂環式または脂肪族ジカルボン酸無水物と、脂肪族、脂環式、複素環式または芳香族アミノアルコールまたはアミノカルボン酸との反応生成物である。適切なアミノアルコールは、例えばエタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、それらの高級同族体である４－アミノシクロヘキサノール、４－アミノベンジルアルコールまたは芳香族アミノ置換されたフェニルエーテルアルコールである。適切なアミノカルボン酸は、例えばアミノ酢酸、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸、および４－アミノ安息香酸である。

【００１９】

物質（ｃ）のさらなる例は、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物のようなテトラカルボン酸またはそれらの無水物と、脂肪族、脂環式、複素環式または芳香族アミノアルコールまたはアミノカルボン酸との反応生成物、および／または、トリメリット酸無水物または３，３’，４－ベンゾフェノントリカルボン酸無水物のようなトリカルボン酸またはそれらの無水物２モルと、４，４’－ジアミノジフェニルメタンや４，４’－ジアミノジフェニルエーテルのような芳香族ジアミン１モル、または４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン、エチレンジアミン、プロピレンジアミンまたは脂肪族エーテルアミンのような脂肪族および脂環式ジアミン１モルとの反応生成物である。前述のジアミンの代わりにそれぞれのジイソシアネートもまた使用でき、前述の無水物の代わりにそれぞれのカルボン酸を使用できる。好ましいイミド基含有する物質（ｃ）は、テトラヒドロフタル酸無水物またはトリメリット酸無水物と、エタノールアミンとの反応生成物である。

【００２０】

典型的なカルボン酸（ｄ）は、飽和および／または不飽和脂肪族、脂環式および／または芳香族モノ－、ジ－、トリ－および／またはテトラカルボン酸、無水物および／またはエステル、特にアルキル鎖中に１～４個の炭素原子を有するアルキルエステルであることができる。例は、ジマレイン酸ジシクロペンタジエン、テトラヒドロフタル酸無水物、エンド－メチレンテトラヒドロフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラクロロフタル酸、ヘキサクロロフタル酸、アジピン酸、グルタル酸、セバシン酸、オリゴ－および／またはポリマー性脂肪酸である。

【００２１】

（ｅ）の典型的な例は、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミンまたはペンタエリトリトールのような２～４個のヒドロキシ基を有する多官能性アルコールへの、またはカテコール、ヒドロキノン、ビスフェノールＡまたはビスフェノールＦのような２～４個の水酸基を有する多官能性フェノールへの、酸化エチレンまたは酸化プロピレン付加の反応生成物である、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフランであり、さらなる例は、ヒドロキシ官能基ポリカーボネートまたはヒドロキシ官能基ポリエステルのラジカル重合によって得られる、重量平均モル質量が４００～１００００ｇ／ｍｏｌであるヒドロキシ官能基ホモポリマーまたは共重合体である。

【００２２】

ポリイソシアネート（ｆ）は、例えば１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、２，４’－および４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、３－イソシアナトメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、２，２，３－および２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサノン１，３－および１，４－ジイソシアネート、２，４－および２，６－トルイレンジイソシアネート、２，４’－および４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートのような６～１８個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式または芳香族ジイソシアネート；ポリイソシアネートと不足当量のポリオールとの反応によって得られるポリイソシアネート類；または前述のポリイソシアネートの三量体化生成物、または前述のポリイソシアネートからできたビウレット構造を有する生成物、または前述のポリイソシアネートからできたウレトジオン構造を有する生成物などの好ましくは２個以上のイソシアネート基を含有するポリイソシアネートである。好ましいのは、２，４’－および４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、およびそれらの混合物のような芳香族イソシアネートである。

【００２３】

（ａ）～（ｆ）の全構成要素が使用される場合、構成要素（ｆ）は、好ましくは不飽和ポリエステルまたはポリエステルイミドＡ）のウレタン基含量が、１００ｇのＡ）あたり０．０５当量以下になるような量で使用される。

【００２４】

ポリエステルイミドまたはポリエステルＡ）は、当業者に良く知られている方法によって、例えば構成要素を例えば場合によりポリエステル化触媒存在下で、不活性ガス下の溶融工程においてまたは共沸工程において、１２０～２４０℃の温度に加熱することによるポリエステル化によって、調製されてもよい。

【００２５】

構成要素（ａ）と（ｆ）の量の比は、当業者には既知であるように、得られる樹脂Ａ）の重量平均モル質量が４００～５０００ｇ／ｍｏｌ、好ましくは６００～３０００ｇ／ｍｏｌの範囲であるように選択される。

【００２６】

本発明に従った組成物の構成要素Ｂ）は、含浸樹脂組成物硬化時に、有機構成要素Ａ）および／またはＣ）と化学結合して無機／有機構造物を形成できる反応性物質であることができ、および／または含浸樹脂組成物硬化時に、有機構成要素Ａ）および／またはＣ）と化学結合できる反応性基を有する、無機ポリマー物質であることができる。

【００２７】

反応性物質Ｂ）の例は、少なくとも１つの金属、半金属および／または非金属、例えばアルミニウム、リン、イオウ、ホウ素、マグネシウム、ケイ素、セレン、ゲルマニウム、亜鉛、イットリウム、セリウム、バナジウム、ハフニウム、ガリウム、鉛、ニッケル、タンタル、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、スズまたはビスマスの化合物である。金属、半金属または非金属は、－ＯＨ、－ＯＲ（式中、Ｒは脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基である）、－ＯＣ（Ｏ）Ｒ（式中、Ｒは脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基である）、－NH_2、ＮＨＲ（式中、Ｒは脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基である）、－ＮＲＲ’（式中、ＲおよびＲ’は脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基であり、同一であることができる）、－Ｎ［Ｃ（Ｏ）Ｒ］Ｒ’（式中、ＲおよびＲ’は脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基であり同一であることができる）、－Ｎ［Ｃ（Ｏ）Ｒ］［Ｃ（Ｏ）Ｒ’］（式中、ＲおよびＲ’は脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基であり、同一であることができる）、－ＳＨ、－ＳＲ（式中、Ｒは脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基である）、－ＳＣ（Ｏ）Ｒ（式中、Ｒは脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基である）などの化学部分の一部である、少なくとも１つの炭素、酸素、窒素、イオウおよび／またはハロゲン原子と化学結合する。酸素原子は、イオウ原子によって置換または部分的に置換されてもよい。好ましいのは、少なくとも１つの水酸基に、アルコキシ基に、および／または不飽和基を有する有機部分に結合する、少なくとも１つのケイ素、チタンおよび／またはジルコニウム原子の化合物である。

【００２８】

無機ポリマー物質Ｂ）の例は、例えばアルミニウム、リン、イオウ、ホウ素、マグネシウム、ケイ素、セレン、ゲルマニウム、亜鉛、イットリウム、セリウム、バナジウム、ハフニウム、ガリウム、鉛、ニッケル、タンタル、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、スズ、またはビスマスのような、金属、半金属または非金属の少なくとも１つの酸化物の無機直鎖または分枝ポリマーまたはオリゴマーである。金属、半金属または非金属は、ポリマー形成時に炭素、酸素、窒素、イオウおよび／またはハロゲン原子と化学結合し、これらのポリマーは、例えばシリコーン、ポリ（アルコキシ）シリケート、ポリ（ヒドロキシ）シリケート、ポリ（アルコキシ）チタネート、ポリ（ヒドロキシ）チタネート、ポリ（オキソ）メタレート、ポリ（アルコキシ）チタネート、ポリ（ヒドロキシ）チタネート、ポリ（アルコキシ）ジルコン酸、ポリ（ヒドロキシ）ジルコン酸、ポリ（ヒドロキシ）スズ、ポリ（アルコキシ）スズ化合物から選択される。ポリマーは高度に架橋でき、二酸化チタンコロイド、二酸化ジルコニウムコロイド、酸化スズコロイドまたはシリカ溶液コロイドのようなコロイド溶液として使用できる。

【００２９】

好ましい構成要素Ｂ）は、ケイ素、チタンまたはジルコニウムおよび酸素原子をベースとするポリマーまたはコロイド溶液であり、それはヒドロキシルおよび／またはアルコキシ基および／またはヒドロキシアルキルオキシ基を含有し、および／またはエポキシおよび／またはイソシアネートおよび／または不飽和基を有する有機部分を含有し、それは例えばポリ（エポキシアクリレート）または不飽和ポリエステルなど、ポリマー性であってもよい。さらにＢ）のポリマーまたはコロイド溶液は、例えばメチル、エチル、ブチル、オクチルまたはデシルのような非反応性基で変性して、構成要素Ａ）およびＣ）との適合性を改善してもよい。

【００３０】

構成要素Ｂ）は、本発明に従った組成物の硬化（架橋）中に、例えばエステル化、エステル交換、ラジカル重合または重負荷を通じて、構成要素Ａ）および／または構成要素Ｃ）と共有結合を形成できる。

【００３１】

構成要素（Ｃ）は、ラジカル重合性である１つ以上のビニルまたはアリル二重結合を有する、エチレン性不飽和構造によって特徴付けられる。例は、スチレン、ビニルトルエン、ｐ－メチルスチレン、ｔ－ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、Ｎ－ビニルピロリドン、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ブタンジオールビニルエーテル、トリエチレングリ

コールジビニルエーテル、フタル酸ジアリルエステル、フマル酸ジアリルエステル、リン酸トリアリル、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルベンゼン、ジアリルビスフェノールＡ、ペンタエリトリトールトリまたはテトラアリルエーテルである。構成要素（Ｃ）はまた、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタジエン、ジ（メタ）アクリル酸ブタンジオール、ジ（メタ）アクリル酸ヘキサンジオール、ジ（メタ）アクリル酸ジプロピレングリコール、ジ－およびトリ（メタ）アクリル酸トリメチロールプロパン、ジ－およびトリ（メタ）アクリル酸ペンタエリトリトール、（メタ）アクリレートエポキシ樹脂、トリメチロールプロパンまたはペンタエリトリトールなどのポリオールによるエチレンまたは酸化プロピレン重付加の反応生成物の（メタ）アクリル酸エステル、およびオリゴ（エチレングリコール）またはオリゴ（プロピレングリコール）の（メタ）アクリル酸エステルのような、アクリルまたはメタクリル酸エステルであってもよい。（Ｃ）の好ましい例は、スチレンと、ビニルトルエンと、ジメタクリル酸ヘキサンジオールと、ジメタクリル酸ブタンジオールと、トリメチロールプロパンまたはそれらの混合物による酸化エチレンの重付加反応生成物の（メタ）アクリル酸エステルである。

【００３２】

構成要素（Ｃ）の５０重量％までは、マレイン酸またはフマル酸ビス－アルキルエステルのような重合性基を有するモノマーからなることができ、その中でアルキル基は１～４個の炭素原子、または同様のモノ－またはビス－マレイン酸イミドを含有する（ＤＥ－Ａ－２０４００９４、ＤＥ－Ａ－２７１９９０３、ＤＥ－Ａ－３２４７０５８、およびＥＰ－Ａ－０２５５８０２もまた参照されたい）。

【００３３】

本発明の構成要素（Ｄ）は、例えば増量剤、可塑化構成要素、例えば金属塩や置換アミンなどの促進剤；例えば塩素含有光重合開始剤や芳香族ケトンやヒドロキシアルキルフェノンなどの光重合開始剤などの重合開始剤、ペルオキシドやヒドロペルオキシドやケトンペルオキシドなどの重合開始剤、例えば式YPh_2C-CPh_2Y（式中、Ｐｈ：フェニル、Ｙ：－ＯＨ、－OCH_3、－OC_6H_5、－CH_3、－ＣＮ、－NH_2、－Ｃｌまたは－ＯＳｉ（CH_3）$_3$である）を有するＣ－Ｃ－不安定性１，２－置換テトラフェニルエタンなどの熱応答性重合開始剤；例えばヒドロキノン、キノン、キノン型阻害剤、フェノール型阻害剤、有機金属塩および／または立体障害脂肪族または芳香族アミンなどの安定剤（阻害剤）；アルキルフェノール、アルキルフェノールエーテル、脱泡剤および流れ調整剤などの当業者に既知の一般的に使用される添加剤を含んでなる。硬化速度、表面硬度および表面平滑性のような特有性質の調節のために、例えば（メタ）アクリル化ポリ（ブタジエン、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、Ａとは異なる不飽和ポリエステルおよびポリエステルイミド）のような液体ポリ（ブタジエン）などのさらなる重合性オリゴマー、ポリマーまたは共重合体を添加できる。さらなる添加剤は、炭素、ガラス、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリルニトリル、ポリアラミド、ポリアミドイミドまたはポリカーボネート繊維のような繊維様強化材、またはチョーク、滑石、水酸化アルミニウム、石英粉、天然スレート粉、粘土またはマイクロドロマイトのような充填材と、有機および無機顔料と、染料と、チキソトロピー剤と、収縮低減剤であってもよい。組成物中のこのような添加剤の量はそれぞれの用途に左右され、当業者に知られている。

【００３４】

構成要素Ａ）、Ｂ）、Ｃ）および（Ｄ）は、容易に調製できる材料としてあらゆる順序で混合してもよい。構成要素Ａ）、Ｂ）および／またはＤ）はまた、（Ｃ）に溶解して、後に共に混合してもよい。構成要素Ａ）およびＢ）を例えばコロイド溶液存在下での不飽和ポリエステルの調製によって、一段階で調製することもできる。次に混合物をＣ）に溶解し、（Ｄ）、またはＣ）中のＤ）の溶液に混合してもよい。

【００３５】

本発明に従った組成物の使用は、例えば浸漬含浸、真空含浸または細流含浸などの、当

該技術分野で知られている方法によって進めてもよい。浸漬含浸法では、基材を特定時間組成物に含浸し、または組成物中を引き通す。基材は、液浸前に組成物の硬化温度未満の温度に加熱してもよい。真空含浸法では、基材を閉鎖容器に入れて真空にし、次に本発明の組成物を容器内にフラッシュできる。細流含浸法では、本発明に従った組成物を回転する基材上に、例えばノズルによって垂らすことができる。

【００３６】

組成物の硬化温度未満の温度に基材を加熱することが、良好な浸透のために有用であることができる。加熱は、例えば含浸を施す間にまたはその前に、当該技術分野で知られている方法によって、例えば電流によって、またはオーブン内で、提供されてもよい。

【００３７】

含浸を施した後、本発明に従った組成物を硬化できる。これは例えばラジカル重合よって進めることができ、このラジカル重合では、構成要素Ｄ）の一部として、本発明の組成物にラジカル重合開始剤を添加することが有用である。硬化は、含浸された基材を加熱することで、および／または含浸された基を高エネルギー放射線で照射することで実施してもよい。

【００３８】

硬化のための熱は、例えば巻線に電流を通すことで発生させることができ、オーブンまたは赤外線（ＩＲ）または近赤外線放射線源を使用することもまた可能である。加熱温度（目的温度）は、８０～１８０℃の範囲であってもよい。典型的な硬化時間は例えば１分～１８０分であり、ＮＩＲ放射線硬化時間の場合は、例えば１分未満などより短くてもよい。本発明に従った組成物はまた、芳香族アミンまたはコバルトや銅やセリウムやバナジウムの塩などの添加剤の使用時に、低温でも硬化できる。

【００３９】

本発明に従ったコーティングはまた、例えば紫外線（ＵＶ）光または電子ビームなどの高エネルギー放射線の照射によっても硬化できる。ＵＶ硬化のためには、例えば１９０～４５０ｎｍの波長範囲を吸収する光重合開始剤などの適切な重合開始剤を使用できる。

【００４０】

また光重合開始剤と熱的に不安定な重合開始剤との組み合わせも、例えば熱硬化とＵＶ硬化の組み合わせのために可能である。

【００４１】

高エネルギー放射線は、硬化工程加速のために使用してもよいが、含浸層の厚さ次第で、塗布(apply)した組成物を完全硬化させるためにもまた使用してもよい。ＵＶ－および電子ビーム照射はまた、後になって熱硬化工程で、組成物の揮発性モノマー放出を低下させるために、基材に塗布した本発明の含浸組成物の表面のみを硬化するためにも使用できる。

【００４２】

意外にも、本発明に従った組成物を５～５０重量％の量で、硬化性の重合性オリゴマー、ポリマー、および共重合体に添加剤材料として添加でき、これは機械的靱性、熱転写特性、および電気絶縁の改善をもたらす。

【００４３】

本発明に従った組成物は、いくつかの応用分野で使用できる。それらはコイル基材などの巻回物を固定するのに、特に回転子、固定子または変圧器のような電気装置中のマグネットワイヤのような電気巻線を固定するのに、または電気セクター中のコイル金属箔、またはガラス繊維、プラスチック繊維またはプラスチック箔ベースのコイル基材を固定するのに特に有用であり、また布帛の含浸のために使用することもできる。

【００４４】

以下の実施例に言及して、本発明を説明する。

【実施例】

【００４５】

実施例１

構成要素Ａ）
構成要素Ａは、無水マレイン酸、ヒマシ油、テトラヒドロフタル酸無水物、エタノールアミン、およびネオペンチルグリコールをベースとする不飽和ポリエステルである（酸価１２ｍｇＫＯＨ／ｇ、二重結合当量５００ｇ／ｍｏｌ）。
【００４６】
含浸樹脂組成物の調製
１．１　先行技術の組成物
６５部の構成要素Ａ）を１００℃に加熱して、３５部のトリメチロールプロパンおよび酸化エチレンの過アクリル化反応生成物（モル比１：４、構成要素Ｃ）に溶解する。＜４０℃への冷却後、１．４部のＣ－Ｃラジカル開始剤（ベンズピナコールエーテル、構成要素Ｄ）を添加して良く混合する。
１．２　本発明の組成物
６５部の構成要素Ａ）を１００℃に加熱して、トリメチロールプロパンおよび酸化エチレンの過アクリル化反応生成物（モル比１：４、構成要素Ｃ）中の７０部のメタクリル官能性シリカの５０％コロイド溶液（構成要素Ｂ）に溶解する。＜４０℃への冷却後、１．９部のＣ－Ｃラジカル開始剤（ベンズピナコールエーテル、構成要素Ｄ）を添加して良く混合する。
【００４７】
実施例２
硬化工程および結果
室温（２０～２２℃）において銅導体を含浸樹脂組成物で被覆し、４０μｍの規定フィルム厚を得た。硬化を１６０℃で１時間実施した。被覆銅導体を共にプレスして、周波数インバータに接続した。次に被覆銅導体は、コロナ放電によるストレスを受けた（２．５ｋＶピーク－対－ピーク、２０ｋＨｚ）。絶縁層の破壊（ショートカット）までの時間を測定した。
【００４８】
表１：試験結果

実施例	コロナストレス下の寿命
1.1	1時間10分
1.2	>1000時間

次に、本発明の態様を示す。
１．　Ａ）少なくとも１つの不飽和モノ－、ジ－またはトリカルボン酸および／またはモノ－、ジ－またはトリカルボン酸基含有分子、少なくとも１つのポリオールおよび／または、不飽和ポリエステルイミドの場合、５員環イミド部分を有する少なくとも１つのイミドをベースとする０～９０重量％の少なくとも１つのα、β－不飽和ポリエステルおよび／またはポリエステルイミド樹脂、
Ｂ）構成要素Ａ）およびＣ）と反応する官能基を有する、０．１～８０重量％の少なくとも１つの無機および／または有機－無機ハイブリッド構成要素、
Ｃ）構成要素Ａ）およびＢ）と反応する、２～８０重量％の少なくとも１つのモノマーおよび／またはオリゴマー不飽和構成要素、および
Ｄ）０～１５重量％の一般的に使用される添加剤
を含んでなり、重量％は組成物総重量を基準とする、巻回物を固定するための組成物。
２．　Ａ）少なくとも１つの不飽和モノ－、ジ－またはトリカルボン酸および／またはモノ－、ジ－またはトリカルボン酸基含有分子、少なくとも１つのポリオールおよび／または、不飽和ポリエステルイミドの場合、５員環イミド部分を有する少なくとも１つのイミドをベースとする１～６０重量％の少なくとも１つのα、β－不飽和ポリエステルおよび／またはポリエステルイミド樹脂、
Ｂ）構成要素Ａ）およびＣ）と反応する官能基を有する、０．１～８０重量％の少なく

とも１つの無機および／または有機－無機ハイブリッド構成要素、
　Ｃ）構成要素Ａ）およびＢ）と反応する、２～８０重量％の少なくとも１つのモノマーおよび／またはオリゴマー不飽和構成要素、および
　Ｄ）０～１５重量％の一般的に使用される添加剤
を含んでなり、重量％は組成物総重量を基準とする、上記１に記載の組成物。
３．構成要素Ａ）が４００～５０００ｇ／ｍｏｌの範囲の数平均分子量を有する、上記１または２に記載の組成物。
４．構成要素Ｂ）が、含浸樹脂組成物の硬化時に、有機構成要素Ａ）および／またはＣ）と化学結合して無機／有機構造物を形成できる反応性物質である、上記１～３のいずれか一項に記載の組成物。
５．構成要素Ｂ）が、含浸樹脂組成物硬化時に、有機構成要素Ａ）および／またはＣ）と化学結合できる反応性基を有する有機ポリマー物質である、上記１～３のいずれか一項に記載の組成物。
６．構成要素Ｂ）が、化学部分－ＯＨ、－ＯＲ（式中、Ｒは脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基である）、－ＯＣ（Ｏ）Ｒ（式中、Ｒは脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基である）、－NH_2、ＮＨＲ（式中、Ｒは脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基である）、－ＮＲＲ’（式中、ＲおよびＲ’は脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基であり、同一であることができる）、－Ｎ［Ｃ（Ｏ）Ｒ］Ｒ’（式中、ＲおよびＲ’は脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基であり同一であることができる）、－Ｎ［Ｃ（Ｏ）Ｒ］［Ｃ（Ｏ）Ｒ’］（式中、ＲおよびＲ’は脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基であり、同一であることができる）、－ＳＨ、－ＳＲ（式中、Ｒは脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基である）、－ＳＣ（Ｏ）Ｒ（式中、Ｒは脂肪族、脂環式、不飽和または芳香族有機基である）の一部である、少なくとも１つの炭素、酸素、窒素、イオウおよび／またはハロゲン原子と化学結合する、少なくとも１つの金属、半金属および／または非金属の化合物である、上記１～４のいずれか一項に記載の組成物。
７．構成要素Ｂ）が、少なくとも１つの水酸基；アルコキシ基；および／または不飽和基を有する有機部分に結合する、少なくとも１つのケイ素、チタンおよび／またはジルコニウム原子の化合物である、上記６に記載の組成物。
８．構成要素Ｂ）が、炭素、酸素、窒素、イオウおよび／またはハロゲン原子にポリマー形成時に化学結合する、少なくとも１つの金属酸化物、半金属または非金属である、上記１～３および５のいずれか一項に記載の組成物。
９．構成要素Ｂ）がシリコーン、ポリ（アルコキシ）シリケート、ポリ（ヒドロキシ）シリケート、ポリ（アルコキシ）チタネート、ポリ（ヒドロキシ）チタネート、ポリ（オキソ）メタレート、ポリ（アルコキシ）チタネート、ポリ（ヒドロキシ）チタネート、ポリ（アルコキシ）ジルコン酸、ポリ（ヒドロキシ）ジルコン酸、ポリ（ヒドロキシ）スズおよび／またはポリ（アルコキシ）スズ化合物から選択される構成要素である、上記８に記載の組成物。
１０．（ａ）上記１に記載の組成物を塗布することで巻回物を含浸する工程と、
　（ｂ）前記塗布した組成物を硬化させる工程と
を含んでなる、巻回物を固定する方法。
１１．前記巻回物が電気巻線である、上記１０に記載の方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C09J 11/06 (2006.01) C09J 11/06

(74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
(74)代理人 100137626
弁理士 田代 玄
(72)発明者 ベーム フランク ライナー
ドイツ連邦共和国 ５１５１９ オーデンタール クライナー カンプ ８
(72)発明者 ヘルム ミハイル
ドイツ連邦共和国 ４２５５３ フェルベルト シューベルトシュトラーセ ３３
(72)発明者 ゲーテキン ミハイル
ドイツ連邦共和国 ヴッパータール
(72)発明者 トラップマン バーバラ
ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ

審査官 ▲吉▼澤 英一

(56)参考文献 国際公開第２００７／０１９４３４（WO，Ａ１）
特表２００２－５３９２８８（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２９４５７２（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－０２４９１７（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１６０６２２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０４５２１４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－０４７７３１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｊ １６７／０７
Ｃ０８Ｆ ２８３／０１
Ｃ０８Ｌ ６７／０６
Ｃ０８Ｌ ７９／０８
Ｃ０９Ｊ １１／０６
Ｃ０９Ｊ １７９／０８