

(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2005-294572  
(P2005-294572A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**HO1F 5/06**  
**CO8F 283/01**  
**HO1B 3/30**  
**HO1B 3/42**  
**HO1F 27/32**

F 1

HO1F 5/06  
 CO8F 283/01  
 HO1B 3/30  
 HO1B 3/42  
 HO1F 27/32

テーマコード(参考)

4J038  
 4J127  
 5E044  
 5G305  
 5H604

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2004-108169 (P2004-108169)

(22) 出願日

平成16年3月31日 (2004.3.31)

(71) 出願人 390022415

京セラケミカル株式会社

埼玉県川口市領家五丁目14番25号

(74) 代理人 100077849

弁理士 須山 佐一

(72) 発明者 岡田 慶治

神奈川県川崎市川崎区千鳥町9-2 京セ

ラケミカル株式会社川崎工場内

F ターム(参考) 4J038 DD181 DD231 FA042 FA082 FA112  
 JA66 KA03 NA21 PB09 PC02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】コイル含浸用樹脂組成物及びコイル

## (57) 【要約】

【課題】従来と比べ低温で硬化が可能で、かつ硬化剤混合後の可使用時間が長いコイル含浸用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】(A)不飽和ポリエスチル樹脂と、(B)反応性单量体と、(C)半減期が10時間となる温度が55~70である低温分解型有機過酸化物及び半減期が10時間となる温度が85~100である中温分解型有機過酸化物の2成分の有機過酸化物からなる硬化剤とからなる低温硬化可能で、硬化剤混合後の可使用時間が長いコイル含浸用樹脂組成物。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 不飽和ポリエステル樹脂と、  
 (B) 反応性单量体と、  
 (C) 半減期が 10 時間となる温度が 55 ~ 70 である低温分解型有機過酸化物及び半減期が 10 時間となる温度が前記低温分解型有機過酸化物より 20 以上高い中温分解型有機過酸化物の 2 成分の有機過酸化物からなる硬化剤とからなることを特徴とするコイル含浸用樹脂組成物。

## 【請求項 2】

前記 (C) 硬化剤における低温分解型有機過酸化物と中温分解型有機過酸化物の 2 成分の配合比が、質量比で 75 : 25 ~ 25 : 75 であることを特徴とする請求項 1 記載のコイル含浸用樹脂組成物。 10

## 【請求項 3】

前記低温分解型有機過酸化物がラウロイルパーオキサイドであり、前記中温分解型有機過酸化物が 1,1-ビス (t-ブチルパーオキシ) シクロヘキサンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のコイル含浸用樹脂組成物。

## 【請求項 4】

前記 (A) 不飽和ポリエステル樹脂に、アマニ油、ヤシ油、大豆油、トール油、石油樹脂、キシレン樹脂、ジシクロペントジエン、エポキシ樹脂、ポリブタジエン樹脂及びエポキシアクリレート樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の変性成分を混合して得られる熱硬化性樹脂からなることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のコイル含浸用樹脂組成物。 20

## 【請求項 5】

前記 (B) 反応性单量体が、コイル含浸用樹脂組成物に対して 10 ~ 80 質量 % の範囲で配合されていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のコイル含浸用樹脂組成物。

## 【請求項 6】

前記 (C) 硬化剤が、コイル含浸用樹脂組成物に対して 0.1 ~ 4.0 質量 % の範囲で配合されていることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載のコイル含浸用樹脂組成物。 30

## 【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載のコイル含浸用樹脂組成物により絶縁処理されてなることを特徴とするコイル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、従来のコイル含浸用樹脂組成物と比較して低温硬化が可能で、かつ硬化剤混合後の可使時間が長いという特性を有するコイル含浸用樹脂組成物及びそれを用いたコイルに関する。 40

## 【背景技術】

## 【0002】

一般に、回転機、静止機、トランス等の電気機器コイルは絶縁材料で充填処理して製造されているが、この充填処理は、電気絶縁、動作時の放熱効果、電気振動によって発生する唸り音の吸収、構成材料の固着等、その求められる機能は多岐にわたっている。

## 【0003】

このような機能を発揮することができる絶縁材料として、不飽和ポリエステル樹脂、ポリブタジエン樹脂、エポキシ樹脂等が主として用いられ、中でも不飽和ポリエステル樹脂は安価であり、変性成分を加えることにより特性を変化させることで多様な要求にこたえることができるため、需要が増加しており、よりコイルの絶縁処理に適した樹脂組成物が種々検討されている（例えば、特許文献 1 参照。）。 50

【特許文献 1】特開 2003-160622 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、このように需要が増加しているため、回転機、静止機、トランス等の電気機器コイルは、その生産性の向上や省エネルギー等の目的から、硬化温度を低くして生産可能とすることが望まれ、硬化をより低温で行うことができる樹脂組成物が求められていた。

【0005】

不飽和ポリエスチル樹脂の硬化には硬化促進剤とともに有機過酸化物が用いられることが最も一般的であるが、低温で作用する有機過酸化物を用いた場合はその硬化剤混合後の可使時間が短く、また中温又は高温で作用する有機過酸化物を用いた場合には硬化温度を高くする必要があった。

【0006】

そこで、本発明は上記の欠点を解決するためになされたものであり、低温で硬化が可能であり、かつ硬化剤混合後の可使時間が長いコイル含浸用樹脂組成物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】

【0007】

本発明者は、上記の目的を達成しようと鋭意研究した結果、低温分解型硬化剤及び中温分解型硬化剤の2成分配合した樹脂組成物により上記目的を達成できる事を見出し、本発明を完成したものである。

【0008】

すなわち、本発明のコイル含浸用樹脂組成物は、(A)不飽和ポリエスチル樹脂と、(B)反応性单量体と、(C)半減期が10時間となる温度が55～70である低温分解型有機過酸化物及び半減期が10時間となる温度が前記低温分解型有機過酸化物より20以上高い中温分解型有機過酸化物の2成分の有機過酸化物からなる硬化剤とを必須成分とすることを特徴とするものである。

【0009】

また、本発明のコイルは、本発明のコイル含浸用樹脂組成物を用いて含浸して製造されたことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明のコイル含浸用樹脂組成物によれば、従来のコイル含浸用樹脂組成物と比較して低温での硬化が可能であり、かつ硬化剤混合後の可使時間も長いコイル含浸用樹脂組成物及びそれを用いた製造効率の良い絶縁コイルを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】

本発明で用いる(A)不飽和ポリエスチル樹脂は酸成分とアルコール成分とを混合し、反応させて得られるものである。

【0013】

ここで用いる酸成分としては、-, -不飽和多塩基酸、飽和多塩基酸等が挙げられ、-, -不飽和多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸及びその無水物等が挙げられ、飽和多塩基酸としてはフタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラブロモフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。

【0014】

10

20

40

50

また、アルコール成分としては多価アルコールが挙げられ、この多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、水素化ビスフェノールA、2,2-ジ(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパン、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート、ペンタエリスリトール等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。

## 【0015】

この(A)不飽和ポリエステル樹脂は、コイル含浸用樹脂組成物に対して20~90質量%の範囲で配合されていることが好ましい。20質量%未満であると十分な機械的特性が得られず、90質量%を超えると粘度が高くなり、作業性が低下してしまう。

## 【0016】

また、この不飽和ポリエステル樹脂には、不飽和ポリエステル樹脂以外の変性成分を加えることもでき、この変性成分としては、アマニ油、ヤシ油、大豆油、トール油、石油樹脂、キシレン樹脂、ジシクロペントジエン、エポキシ樹脂、ポリブタジエン樹脂、エポキシアクリレート樹脂等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。この変性成分は、コイル含浸用樹脂組成物に対して0~50質量%の範囲で配合されていることが好ましい。

## 【0017】

さらに、不飽和ポリエステル樹脂には、必要に応じて無機充填剤、顔料、乾燥剤等が含有されていても良い。

## 【0018】

不飽和ポリエステル樹脂の調整は所定の原料を反応容器内で窒素などの不活性ガスを吹き込みながら150~230程度で脱水縮合反応させることにより行うことができる。反応は、少なくとも反応系が透明になるまで続ける必要があり、得られる不飽和ポリエステル樹脂の酸価は30以下であることが好ましい。

## 【0019】

本発明に用いる(B)反応性单量体としては、芳香族ビニル化合物、アクリル酸エステル及びその誘導体、メタクリル酸エステル及びその誘導体、各種アクリルエステル等が挙げられる。

## 【0020】

この反応性单量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、2,5-ジメチルスチレン、3,4,6-トリメチルスチレン、p-クロルスチレン、p-メトキシスチレン、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸アリル等が挙げられ、場合により、メタクリル酸アルキル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ラウリル等を用いることもできる。これらは単独又は2種以上混合して使用することができる。

## 【0021】

反応性单量体は、樹脂組成物全体に対して10~80質量%の範囲で配合されていることが好ましい。配合量が10質量%未満であると作業性、含浸性が悪くなり、配合量80質量%を超えると、不飽和ポリエステル樹脂の反応性が低下し、充分な機械的強度が得られなくなってしまう。

## 【0022】

本発明に用いる(C)硬化剤は、半減期が10時間となる温度が55~70である低温分解型有機過酸化物及び半減期が10時間となる温度が前記低温分解型有機過酸化物より20以上高い中温分解型有機過酸化物の2成分の有機過酸化物を併用するものである。

## 【0023】

10

20

30

40

50

ここで用いる低温分解型有機過酸化物は、半減期が10時間となる温度が55～70である低温分解型のものであり、例えば、ラウロイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシピバレート、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、クミルパーオキシオクトエート、スクニック酸パーオキサイド、アセチルパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等が挙げられる。

## 【0024】

また、ここで用いる中温分解型有機過酸化物は、半減期が10時間となる温度が低温分解型有機過酸化物より20以上高い中温分解型で、低温分解型有機過酸化物の分解に誘発されて分解するものである。この半減期が10時間となる温度は低温分解型有機過酸化物よりも20～40高いものであることが好ましく、その温度が85～100であることが特に好ましい。

## 【0025】

このような中温分解型有機過酸化物としては、例えば、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、t-アミルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート、1,6-ビス(t-ブチルパーオキシカーボナイルキシ)ヘキサン、ジエチレングリコール-ビス(t-ブチルパーオキシカーボネート)、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシラウレート、シクロヘキサンパーオキサイド、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン等が挙げられる。

## 【0026】

この硬化剤における低温分解型有機過酸化物と中温分解型有機過酸化物の2成分の配合比は、質量比で75:25～25:75であることが好ましい。低温分解型有機過酸化物が75質量%を超えた場合、硬化物が硬くなり、25質量%未満では硬化物の韌性に欠けるため好ましくない。

## 【0027】

また、硬化剤の配合比率は樹脂組成物全体に対して0.1～4.0質量%であることが好ましい。0.1質量%未満では十分に硬化が進まないため十分な特性が得られず、4.0質量%を超えると低温での硬化剤混合後の可使時間が短くなってしまい作業性が低下してしまう。

## 【0028】

本発明のコイル含浸用樹脂組成物は、不飽和ポリエステル樹脂、反応性单量体、硬化剤を必須成分としているが、本発明の目的に反しない限り、必要に応じて硬化促進剤としてコバルト、銅、鉛、マンガン、亜鉛、カルシウム等の金属石鹼、重合禁止剤としてハイドロキノン、パラベンゾキノン、メチルハイドロキノン、t-ブチルカテコール等を適宜添加配合することができる。

## 【0029】

本発明における不飽和ポリエステル樹脂の低温硬化機構は、加熱により、まず低温分解型有機過酸化物が分解し、次いで、その誘発効果により中温分解型有機過酸化物が分解して活性ラジカルを発生し、このラジカルにより樹脂の硬化が進行するものであると考えられる。

## 【0030】

本発明においては、このように硬化剤の分解が2段階で行われるので、反応は比較的穏やかに進行し、硬化剤混合後の可使時間も低温分解型硬化剤の単独使用の場合と比較して

著しく延長されている。

#### 【0031】

本発明によれば、従来の低温硬化型硬化剤を単独使用した場合と比較して硬化剤混合後の可使時間が長くなり、また中温分解型硬化剤単独の使用では実現できなかった80~100における低温硬化を実施し得るものであり、経済的に有利になる他、被処理物を構成する種々の材料性能を損なうことなく効率的に硬化処理することができる。

#### 【実施例】

##### 【0032】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。

##### 【0033】

###### (実施例1)

イソフタル酸 18質量部、無水マレイン酸 11質量部、プロピレングリコール 22質量部を窒素ガス下で210~230に加熱しながら脱水縮合反応させた。

酸価25となったところで減圧脱水を行い、ハイドロキノン 0.03質量部とともにスチレン 50質量部を混合希釈し、さらに6%ナフテン酸コバルト溶液 0.1質量部を添加して樹脂(I)を得た。

##### 【0034】

この樹脂(I) 100質量部に対して硬化剤として半減期が10時間となる温度が61であるラウロイルパーオキサイドと半減期が10時間となる温度が93である1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンを質量比で1:1で混合した混合物を1質量部加えて攪拌混合し、コイル含浸用樹脂組成物を得た。

##### 【0035】

###### (実施例2)

実施例1で得られた樹脂(I) 100質量部に対して硬化剤としてラウロイルパーオキサイドと1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンを質量比で1:2で混合した混合物を1質量部加えて攪拌混合し、コイル含浸用樹脂組成物を得た。

##### 【0036】

###### (実施例3)

無水フタル酸 5質量部、無水マレイン酸 10質量部、大豆油脂肪酸 10質量部、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート 15質量部、エチレングリコール 10質量部を窒素ガス下で200~220に加熱しながら脱水縮合反応させた。

酸価15で減圧脱水を行い、ハイドロキノン 0.03質量部とともにスチレン 50質量部を混合希釈し、さらに6%ナフテン酸マンガン溶液 0.1質量部を添加して樹脂(II)を得た。

##### 【0037】

この樹脂(II) 100質量部に対して硬化剤としてラウロイルパーオキサイドと1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンを質量比で1:1で混合した混合物を1質量部加えて攪拌混合し、コイル含浸用樹脂組成物を得た。

##### 【0038】

###### (比較例1)

実施例1で得られた樹脂(I) 100質量部に対して硬化剤として1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンを1質量部加えて攪拌混合し、コイル含浸用樹脂組成物を得た。

##### 【0039】

###### (比較例2)

実施例1で得られた樹脂(I) 100質量部に対して硬化剤としてラウロイルパーオキサイドを1質量部加えて攪拌混合し、コイル含浸用樹脂組成物を得た。

##### 【0040】

###### (比較例3)

実施例3で得られた樹脂(II) 100質量部に対して硬化剤として1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンを1質量部加えて攪拌混合し、コイル含浸用樹脂組成物を得た。

- ブチルパーオキシ)シクロヘキサンを1質量部加えて攪拌混合し、コイル含浸用樹脂組成物を得た。

【0041】

(試験例)

以上の実施例及び比較例で得られたコイル含浸用樹脂組成物について、硬化剤混合後の可使時間及びゲル化時間を測定した。その結果を表1に示した。

【0042】

【表1】

		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
硬化剤混合後の可使時間		20日	12日	15日	40日	30時間	52日
ゲル化時間	80°C	22分	18分	20分	185分	18分	180分
	100°C	5分10秒	4分20秒	4分40秒	21分	4分30秒	25分
	120°C	2分20秒	2分	2分40秒	5分	1分50秒	4分50秒

【0043】

[硬化剤混合後の可使時間]

18mm×180mmの試験管に試料10gを取り、コルク栓にて蓋をして40℃に保った恒温浴槽に入れてから、ワニスの一部分でも固化するまでの時間を測定した。

[ゲル化時間]

18mm×180mmの試験管に試料10gを取り、ガラス棒を入れて所定の温度に保った恒温浴槽に入れてから、試験管がガラス棒とともに引き上げられるようになるまでの時間を測定した。

【0044】

この結果から、本発明のコイル含浸用樹脂組成物は、硬化剤の単独使用では得ることができなかった低温での硬化を可能とし、かつ硬化剤混合後の可使時間の長いものであることが確認できた。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
H 02K 3/30	H 02K 3/30	
// C 09D 4/00	C 09D 4/00	
C 09D 5/25	C 09D 5/25	
C 09D 167/06	C 09D 167/06	
C 09D 167/08	C 09D 167/08	

F ターム(参考) 4J127 AA03 BB021 BB041 BB071 BB251 BC021 BC131 BD131 BE38X BE381  
BE39Y BE391 BF13X BF131 BF14X BF141 BF15Y BF151 BF18X BF181  
BF19X BF191 BF21X BF211 BF22X BF221 BF33Y BF331 BF40Y BF401  
BF50Y BF501 BG05Y BG051 BG18Y BG181 BG31Y BG311 CA001 CB051  
CB061 CB121 CB141 CB151 CB221 CB241 CB251 CB351 CC091 EA05  
EA06 FA40  
5E044 AB01 AC01  
5G305 AA02 AA12 AB36 BA05 CA12 CB10 CB13 CB14  
5H604 AA05 CC01 CC02 DA15 DA16 DB02 PD02 PD04 PE01 PE06  
QA01