

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-532557

(P2009-532557A)

(43) 公表日 平成21年9月10日(2009.9.10)

(51) Int.Cl.
CO8L 101/00 (2006.01)F I
CO8L 101/00テーマコード (参考)
4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2009-504179 (P2009-504179)
 (86) (22) 出願日 平成19年1月3日 (2007.1.3)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年10月2日 (2008.10.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/000085
 (87) 国際公開番号 W02007/130157
 (87) 国際公開日 平成19年11月15日 (2007.11.15)
 (31) 優先権主張番号 11/396, 988
 (32) 優先日 平成18年4月3日 (2006.4.3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 599078705
 シーメンス エナジー インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 フロリダ州 32826
 -2399 オーランド エムシー301
 アラファヤ・トレイル 4400
 (74) 代理人 100075166
 弁理士 山口 巖
 (72) 発明者 スミス、ジェイムズ デー ビー
 アメリカ合衆国 15146 ペンシルヴ
 アニア モンローヴィレ ドレイク ドラ
 イヴ 110

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー基礎構造の結晶化度を向上させるためのシーディング樹脂

(57) 【要約】

本発明は、高度構造化樹脂40及び低度構造化樹脂50を含んでなる樹脂混合物を提供する。高度構造化樹脂40と低度構造化樹脂50とを、容積で、(1:9)から(4:1)までの比率、より好ましくは(1:5)から(3:1)までの比率で混合する。高度構造化樹脂が秩序立てられたミクロ領域を形成し、その秩序立てられたミクロ領域が、周辺の低度構造化樹脂分子に秩序を与える。それらのミクロ領域は、基本的にはHS樹脂の群であって、それは本質的に秩序のある構造を形成するであろう。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

高度構造化樹脂；及び

低度構造化樹脂；

を含んでなる樹脂混合物であって；

高度構造化樹脂と低度構造化樹脂とが混合されており；

高度構造化樹脂の低度構造化樹脂に対する比率が（ 1 : 9 ）から（ 4 : 1 ）までであり

；

高度構造化樹脂が秩序立てられたミクロ領域を形成し、この秩序立てられたミクロ領域が周辺の低度構造化樹脂分子に秩序を与える、

10

樹脂混合物。

【請求項 2】

秩序立てられたミクロ領域が樹脂混合物の中で連続マトリックスを形成する、請求項 1 に記載の樹脂混合物。

【請求項 3】

樹脂が液晶熱硬化性樹脂である、請求項 1 に記載の樹脂混合物。

【請求項 4】

高度構造化樹脂がポリヘドラルオリゴマー性シルセスキオキサンである、請求項 1 に記載の樹脂混合物。

【請求項 5】

架橋剤が添加された、請求項 1 に記載の樹脂混合物。

20

【請求項 6】

高度構造化樹脂の前記低度構造化樹脂に対する比率が（ 1 : 5 ）から（ 3 : 1 ）までである、請求項 1 に記載の樹脂混合物。

【請求項 7】

樹脂混合物が H T C 材料を更に含む、請求項 1 に記載の樹脂混合物。

【請求項 8】

高度構造化樹脂が、外部の場の適用によって整列させられる、請求項 1 に記載の樹脂混合物。

【請求項 9】

高度構造化樹脂が流れの場によって整列させられる、請求項 1 に記載の樹脂混合物。

30

【請求項 10】

高度構造化樹脂を得る工程；

前記高度構造化樹脂を低度構造化樹脂と混合する工程（ここで、高度構造化樹脂の低度構造化樹脂に対する比率は（ 1 : 9 ）から（ 4 : 1 ）までである。）；

を含んでなる、樹脂混合物の中に秩序立てられた領域を形成させるための方法であって、

前記高度構造化樹脂が秩序立てられた領域を形成し、前記秩序立てられた領域が、周辺の低度構造化樹脂分子に秩序を与え、

前記秩序立てられた領域が、前記樹脂混合物の中で連続マトリックスを形成する、方法。

40

【請求項 11】

混合が拡散によって起こされるものである、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

高度構造化樹脂が、低度構造化樹脂で含浸された材料上の層である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

混合が機械的である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

高度構造化樹脂が、低度構造化樹脂で含浸された材料上の層である、請求項 13 に記載の方法。

50

【請求項 15】

架橋剤を添加することを更に含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 16】

高度構造化樹脂が液晶熱硬化性樹脂である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 17】

材料上に高度構造化樹脂の層を置く工程；

前記材料の中に低度構造化樹脂を含浸する工程；及び

前記高度構造化樹脂と前記低度構造化樹脂とを拡散させておいてから硬化させる工程；
を含んでなる、

秩序立てられた領域を有する混合樹脂マトリックスを作り出す方法であって、

前記高度構造化樹脂が秩序立てられた領域を形成し、前記秩序立てられたミクロ領域が
周辺の低度構造化樹脂分子に秩序を与える、
方法。

10

【請求項 18】

高度構造化樹脂の層が少なくとも部分的に材料の中に吸収される、請求項 17 に記載の
方法。

【請求項 19】

材料が複合材料テープにおける一つの層である、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 20】

高度構造化樹脂の層を置くことをマイカ - ガラスの界面で実施する、請求項 19 に記載
の方法。

20

【請求項 21】

HTC 材料中での混合を更に含む、請求項 17 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の引用)

本出願は、米国特許出願第 11 / 152 , 984 号、「ストラクチャード レジン シ
ステムズ ウィズ ハイ サーマル コンダクティビティ フィラーズ (Struct u
r e d R e s i n S y s t e m s w i t h H i g h T h e r m a l C o n d
u c t i v i t y F i l l e r s) 」 (スミス (S m i t h) ら) の一部継続出願であ
る (この出願を参考として引用し本明細書に組み入れる) 。

30

【0002】

本発明の分野は、メソゲン性 (m e s o g e n i c) 樹脂を用いて非メソゲン性 (n o
n m e s o g e n i c) 樹脂の結晶化度を向上させることに関する。

【背景技術】

【0003】

どのような形態の電気製品を使用するにしても、導体を電氣的に絶縁することが必要で
ある。絶え間なく小型化が求められ、全ての電気及び電子システムの簡素化が要望されて
いるので、それに対応して、より良好でコンパクトな絶縁材と絶縁系が必要とされている
。

40

【0004】

表面に容易に接着させることが可能な、強靱で可撓性のある電気絶縁材料であるという
実用的な利点を有しているために、各種のエポキシ樹脂材料が電気絶縁系において広く使
用されてきた。マイカフレーク及びガラス繊維等の、従来から使用されてきた電気絶縁材
料を、エポキシ樹脂で表面コーティングして接着させると、機械的強度、耐薬品性及び電
気絶縁性の向上した複合材料を製造することができる。従来から使用されてきたワニス
は、多くの場合、エポキシ樹脂に置き換えられてきたが、それでも、それらの材料は、ある
種の高電圧電気装置においては依然として使用されている。

【0005】

50

良好な電気絶縁材は、それらの本来的な性質から、良好な断熱材ともなる傾向があるが、これは望ましいことではない。特に空冷式の電気装置及び構成要素の場合には、断熱挙動によって、その構成要素、更にはその装置全体の効率及び耐久性が低下する。最大の電気絶縁性と最小の断熱特性とを有する電気絶縁系が製造できれば望ましい。

【0006】

電気絶縁材は絶縁テープの形態で見られることが多いが、それら自体、種々の層を有している。これらのタイプのテープに共通しているのは、界面で繊維層に接着された紙層であり、いずれの層も樹脂で含浸されていることが多い。好ましいタイプの絶縁材料は、マイカテープである。マイカテープの改良としては、米国特許第6,103,882号明細書に開示されている触媒化マイカテープが挙げられる。マイカテープは導体の周りに巻き付けることが可能で、極めて良好な電気絶縁性を与えることができる。その一例を図1に示す。ここに図示されているのは、導体14の複数の巻線からなるコイル13であり、それらは、ここで示した例においては、組み合わせでベークライト処理された(bakelized)コイルとなっている。巻線絶縁材15は、繊維状材料、例えば、ガラス又はガラスと熱処理をしたダクロン(Dacron)と、から調製される。ベークライト処理されたコイル14の周りに複合マイカテープ16の1層又は複数層を巻き付けることによって、コイルの基礎絶縁(ground insulation)が得られる。そのような複合テープは、マイカ20の層が液状樹脂バインダーによって接着されている、例えば、ガラス繊維布又はポリエチレンテレフタレートマットのような、柔軟なバックングシート18と組み合わせた細かいマイカフレークの紙又はフェルトであってよい。一般的には、要求される電圧に応じて、複合テープ16の複数の層をコイルの周りに巻き付ける。強靱な繊維状材料、例えばガラス繊維、の外側テープ21をコイルの周りに巻き付けてもよい。

10

20

【0007】

一般的には、マイカテープ16の多重の層をコイルのまわりに巻き付けるが、高電圧コイルの場合には一般的に16層以上が使用される。次いで、樹脂をそのテープ層の中に染み込ませる。樹脂は、絶縁テープからは独立して、絶縁材として使用することもできる。残念ながら、断熱材の量をこのようにすると、熱の放散が複雑化するという問題が更になくなるだけのことである。必要とされていることは、従来の方法よりも熱の伝導性が高く、電気絶縁性及びその他の性能因子、例えば熱的及び機械的な性能、を犠牲とすることのない電気絶縁性である。

30

【0008】

従来技術に伴うその他の問題点も存在するが、それらのいくつかについては本明細書を更に読めば明らかになるであろう。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上述したことを念頭におけば、本発明に従った、なかんずく樹脂系の全秩序度と有効結晶化度を促進する方法及び装置には、高度構造化(highly structured)樹脂系を低度構造化(less structured)樹脂系に添加して、構造化樹脂系から低度構造化樹脂系にある程度の秩序を付与することが含まれる。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明によるこれら及びその他の目的、特徴並びに利点が、高度構造化樹脂及び低度構造化樹脂を含んでなる樹脂混合物によって、具体的な実施態様を提供する。高度構造化樹脂と低度構造化樹脂とを、容積で、(1:9)から(4:1)間の比率、より好ましくは(1:2)から(3:1)までの比率で混合する。高度構造化樹脂が秩序立てられたミクロ領域を形成し、その秩序立てられたミクロ領域は、周辺の低度構造化樹脂分子に秩序を与える。ミクロ領域は、基本的にはHS樹脂の群であって、それは本質的に秩序立てられた構造を形成するのである。

50

【0011】

関連する実施態様においては、秩序立てられたミクロ領域が、樹脂混合物の中に連続マトリックスを形成する。いくつかの実施態様においては、架橋剤及び/又はHTC材料が添加される。その他の関連する実施態様においては、HS樹脂が、外部の力の場及び/又は流れの場的手段によって整列させられる。

【0012】

また別な実施態様においては、本発明は、高度構造化樹脂を得る工程、及びその高度構造化樹脂を低度構造化樹脂と混合する工程（ここで高度構造化樹脂の低度構造化樹脂に対する比率は、（1：9）から（4：1）までである。）を含んでなる、樹脂混合物の内部に秩序立てられた領域を形成させるための方法を提供する。高度構造化樹脂が秩序立てられた領域を形成し、その秩序立てられた領域は、周辺の低度構造化樹脂分子に秩序を与え、そしてその秩序立てられた領域はその樹脂混合物の内部に連続マトリックスを形成する。

10

【0013】

具体的な実施態様において、その混合は拡散を介して起きるようにすることができるし、他の場合においては、その混合は機械的である。いくつかの実施態様においては、HS樹脂を、LS樹脂が含浸されている層として、材料上に置く。LS樹脂をいつ、どのようにして含浸させるかによって、その2種の樹脂が拡散を介して混合されてもよいし、或いは、含浸という実際の操作が、物理的な混合プロセスを与えることも可能である。

20

【0014】

更にまた別な実施態様においては、本発明は、材料上に高度構造化樹脂の層を置く工程及び前記材料の中に低度構造化樹脂を含浸する工程を含んでなる、秩序立てられた領域を有する混合樹脂マトリックスを作るための方法を提供する。次いで、高度構造化樹脂と低度構造化樹脂とを拡散させておいてから、硬化させる。高度構造化樹脂が秩序立てられた領域を形成し、その秩序立てられたミクロ領域は、周辺の低度構造化樹脂分子に秩序を与える。

【0015】

本発明のその他の実施態様も存在するが、それらは、詳細な説明を更に読めば明らかになるであろう。

以下の図面を参照して、例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明は、低度構造化樹脂に構造化樹脂を播種して、それら2種のタイプの樹脂が作るであろう、単なる直裁的な個々の構造よりも高度に構造化されている全体樹脂マトリックスを作り出す方法を提供する。線状（熱可塑性プラスチック）又は架橋ポリマー（熱硬化性）樹脂等の、高度構造化（HS）樹脂は、高度に構造化された領域を形成し、その結果として、硬化後の樹脂において、物理的特性を改良し、例えば、より高い熱伝導性等を与える。

【0017】

HS樹脂の中には、メソゲン性領域が存在するが、それは、準結晶性構造、結晶性構造又は液晶性構造を形成することが可能な、基本的には剛直な棒状のセクションである。HS樹脂のそれらの領域は、その周りの低度構造化（LS）樹脂分子に、もし、そのHS樹脂とLS樹脂の分子とが化学的に相溶性であるならば、影響を及ぼすことが可能である。この場合、そのHS樹脂分子が、基本的には、そのLS樹脂分子がHS樹脂分子に合わせ整列するように作用し、HS樹脂の向上された物理的性質を有する、より大きな構造化された領域を作る。それら2種のタイプの樹脂を混合する前であっても後であってもよいが、充填剤、例えば高熱伝導性（HTC）材料、をこの不均質の構造化樹脂に添加してもよい。いくつかの充填剤は、それら自体、その構造化された領域の中で整列するであろう。

40

【0018】

50

非メソゲン性であり、より低度に及び/又は部分的に秩序立てられた棒状の樹脂系とは、高度に構造化された領域を形成する傾向、即ち、結晶化する傾向、が少ない樹脂をいう。本出願では、「非メソゲン性(non-mesogenic)」という用語を使用している。しかし、非メソゲン性樹脂の中には、少量の剛直で棒状のセクションが幾分かは存在していてもよく、但し、均質なマトリックスの中に存在する場合に高度に構造化された領域を形成するには十分ではないと理解されたい。同様に、非メソゲン性の又は部分的に秩序立てられた棒状の樹脂は、ほとんどの環境下においては、高度構造化樹脂を形成することができないが、高度構造化樹脂と組み合わせられたときには、ある種の分子凝集性を有していてもよい。別の言い方をすれば、非メソゲン性樹脂は、それ自体では、容易には結晶化したり秩序立てられたりしないが、HS樹脂と組み合わせると、その不均質混合物が、完全に非メソゲン性の樹脂と混合したHS樹脂よりも、より容易に秩序立てられた領域を形成することができる。従って、「低度構造化(LS)樹脂」という用語は、非メソゲン性樹脂と部分的に秩序立てられた棒状の樹脂との両方を指している。HSでない樹脂はLSなのである。

10

20

30

40

50

【0019】

図2には、LS樹脂60の内部において構造化された領域を形成しているHS樹脂40を示している。LS樹脂50の部分が、HS樹脂領域の周りに整列して、それと同様に整列させられる。それらの領域は明らかに、秩序のない領域よりも、より高い密度を示す。樹脂混合物を通過するフォノンは、高度に構造化された領域にそって、より散乱されないで、通過するので、その樹脂の総括熱伝導性が向上する。この図は幾分か様式化したものであり、HS樹脂がLS樹脂を秩序立てている程度は、図に示されたよりは大きい可能性がある。図2は、液晶タイプの樹脂を例示している。他のタイプのHS樹脂では、マイクロスケールでは、また別な外観を呈するであろう。

【0020】

HS樹脂とLS樹脂とを混合して構造化された領域を形成させた場合、LS樹脂が構造化された領域を形成する程度は、HS樹脂に対するLS樹脂の量に依存する。例えば、95%HS樹脂の混合物は、その混合物に高度に秩序立てられた構造を与えるであろう。5%HS樹脂の場合には、もし完全に混合したとすると、その混合物に与える秩序の程度はかなり低くなるであろう。従って、それら2種の樹脂の混合は、HS樹脂の濃度が高いほど、局所的に及び集中して秩序立てられる量が多くなるのに有利であるということも考慮して行うべきである。しかしながら、HS樹脂は、LS樹脂と混合した場合であっても、それら相互に凝集する傾向も有している。従って、それらの凝集体がシードを形成して、それが、その周りでLS樹脂の秩序立てを進めることになるであろう。これらのシードは、溶融及び再結晶を繰り返した後であっても、それらの秩序付与性を維持するであろう。

【0021】

図3には、LS樹脂60の中で混合された、HS樹脂40のいくつかの群とそれらを取り巻く秩序立てられたLS樹脂50とを示している。HS樹脂の群は、直接的には相互に連結されていないものの、その周りの秩序立てられた領域は相互に連結されている。このことによって、相互に連結された秩序立てられた領域が得られ、その樹脂を通過するフォノンの束がそれらの相互に連結された秩序立てられた領域に従う傾向があるであろう。HS樹脂のクラスターがその周りのLS樹脂を秩序立てる程度は、分子サイズ及び類似性のような因子に依存するであろうが、ある容積のHS樹脂は、その容積の約2倍の、それを取り囲んでいるLS樹脂に秩序を与えることができる。

【0022】

LS樹脂に対するHS樹脂の比率は変化させることが可能であるが、より高度化された構造の相互に連結された領域を維持するためには、少なくとも25%のHS樹脂を存在させるべきである。HS樹脂の量が多い程、高度に構造化された領域の数も多くなる。しかしながら、LS樹脂も、各種の理由から有用である。一般的には、それらは、HS樹脂よりも安価である。それらは、更に、分子量及び温度に相応して、粘度がより低い。HS樹脂

脂だけの場合、いくつかの用途では、巻き付けテープ及び積層構造に適切に含浸させるには粘度が高すぎる可能性があるが、HS/LS混合樹脂は、十分に流動性があり、HS樹脂の性質のほとんどを犠牲にすることなく、浸透させることができる。更に、LS樹脂は、表面、例えば、テープ絶縁材に使用されるガラス繊維、に対して良好に接着することも知られている。LS樹脂の他の利点は、選択されたLS樹脂の具体的なタイプ、例えば、機械的性質及び粘弾性的性質並びにガラス転移挙動に依存する。

【0023】

HS樹脂がLS樹脂に授ける秩序の程度は、そのLS樹脂の分子構造に依存する。授けられる秩序の程度は、LS分子の分子量がより低く棒状の性質がより強い程、そしてLS分子の中心及び末端基の化学構造がHS樹脂のそれに似ている程、高くなるであろう。授けられる秩序の程度は、更に、HS樹脂とLS樹脂とが混合される程度にも依存する。それらの樹脂が層状化され、相互に部分的に拡散することが許されているような例においては、それら2種のタイプの樹脂が完全には混合されず、そのために秩序立てがなされない領域が幾分か存在することとなるであろう。

10

【0024】

LS樹脂は、その構造的な類似性のために、部分的には、HS樹脂と共に整列する。例えば、両者の鎖の末端にあるエポキシ基は、相互に親和性を有していて、密に会合するであろう。これを助けるために、架橋剤を添加することもできる。活性化させると、架橋によってLS樹脂が共有結合的にHS樹脂に効果的に固定され、HS領域の周りで付与された秩序が、確実に、安定になる。これによって、架橋された網目構造中で秩序を維持することが容易となる。

20

【0025】

樹脂は多くの産業で使用され、膨大な用途を有している。樹脂の性質が異なれば、それらの用途だけではなく、それらを用いた製品の品質及び有効性にも影響する。例えば、樹脂を電気絶縁用途に使用する場合、絶縁耐力及び電圧耐久性の特性が高いことが必要とされ、それと同様に、熱安定性及び熱耐久性も高いことが要求される。しかしながら、多くの場合、それらの目標に反して、樹脂は、通常、低い熱伝導性を有している。本発明では、樹脂の各種の物理的性質とそれらを導入する絶縁系とのバランスをとって、十分な、更には向上された重要な物理的及び電気的性質例えば、絶縁耐力、電圧耐久性、熱安定性及び熱耐久性、機械的強度、並びに粘弾性応答が保持しながら、従来からの電気絶縁材料よりも高い熱伝導性を有する系を作り出す。熱的及び機械的サイクルの影響により惹き起こされる応力に起因する剥離及びマイクロポイド形成が、抑制又は回避される。本明細書で使用するとき、「樹脂」という用語は、全ての樹脂及びエポキシ樹脂を指していて、それには、変性エポキシ、ポリエステル、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエステルイミド、ポリエーテルイミド、ビスマレイミド、シリコン、ポリシロキサン、ポリブタジエン、シアネートエステル、炭化水素等、更には、これらの樹脂の均質なブレンド物が含まれる。この樹脂の定義には、架橋剤、促進剤、その他の触媒及び加工助剤等の添加剤が含まれる。ある種の樹脂、例えば、液晶熱硬化性樹脂(LCT)及び1,2-ビニルポリブタジエンは、低分子量特性と良好な架橋性を合わせ持っている。LCT樹脂についての更に詳しい説明は、米国特許第5,904,984号明細書(スミス(Smith)ら)に見出すことができる(この特許を参考として引用し本明細書に組み入れる)。これらの樹脂は、ヘテロ原子を有していても有していなくてもよい炭化水素等の有機マトリックス、シリケート及び/又はアルミノシリケート成分を含む無機マトリックス、並びに有機マトリックスと無機マトリックスとの混合を有していてもよい。有機マトリックスの例としては、ポリマー又は反応性熱硬化性樹脂が挙げられるが、それらは必要に応じて、無機粒子の表面上に導入された反応性基と反応させることができる。架橋剤をこれらの樹脂に添加することによって、最終的に架橋された網目構造の構造とセグメントの長さ分布を調節することも可能で、それによって熱伝導性に関してプラスの効果を与えることができる。この熱伝導性の向上は、触媒、促進剤及びその他の加工助剤等の、他の樹脂添加剤による変性によって得ることも可能である。反応性希釈剤及び非反応性希釈剤を添加してもよい。

30

40

50

【0026】

液晶熱硬化性樹脂（LCT）及び1, 2 - ビニルポリブタジエン等のある種の樹脂は、低分子量的特性と良好な架橋性とを合わせ持っている。これらのタイプの樹脂は、それらの基礎構造のミクロ及びマクロな秩序が向上されていて、それによってフォノンの輸送が改良される結果、熱の伝導が向上するので、より良く熱を伝導する傾向がある。フォノン輸送が良好な程、そしてフォノンの拡散が少ない程、熱伝達が良好となる。

【0027】

これらのタイプの樹脂は「高度構造化（HS）樹脂」と呼ばれる。その理由は、それらが、硬化されたときに、架橋の前と途中の両方で、高度に組織化されたミクロ構造を形成するからである。このような構造には、結晶化構造、準結晶化構造及び液晶構造、ユニークなポリマー構造、制御された架橋、並びに硬化時の網目構造の膨張及び収縮が含まれる。HS樹脂を使用することによって、HTCの特性、特に熱伝導性が向上し、電氣的及び機械的な性質をも顕著に向上させることができる。更に、HS樹脂を秩序立てることによって、HTC充填剤を秩序立て/整列させることにも役立ち、それが更に物理的性質を向上させ、更に、樹脂マトリックスと充填剤との間の立体障害がより低くなるために、樹脂マトリックスと充填剤との間の反応性の共有結合及び非共有結合のいずれをも増大させることができる。

【0028】

HS樹脂の具体的なタイプの例は、七つのカテゴリーに分けられる。上述の液晶ポリマー、歪んだ相互貫入網目構造（IPN）、 dendritic分子、膨張性ポリマー、ラダーポリマー、スターポリマー、及び構造化された有機 - 無機ハイブリッドである。

【0029】

液晶ポリマーは特別な種類のポリマーで、典型的には芳香族のポリエステルであって、他の物理的特性を維持しながら、高い加熱撓みのような優れた物理的性質を示す。液晶ポリマーの構造は、密に充填された、高度に結晶性の繊維状ポリマー鎖からなり、それによってポリマーのほとんど融点近くでさえも、自己補強作用が得られている。具体例としては、ザイダール（Xydar）（商標）（このものは、ピフェノールベースのものである）、ベクトラ（Vectra）（商標）（このものは、ナフタレンベースのものである）、及びゼナイト（Zenite）（商標）（このものは、デュポン（DuPont）（商標）製である）が挙げられる。

【0030】

図4に、メソゲン性基40を形成するLCTタイプの樹脂の例を示しているが、この樹脂は、小スケールで自己整列する傾向があり、周りのLS樹脂50に秩序を与えている。そのメソゲン性基及び単位は、樹脂のタイプによるが、0.5 ~ 100 nmの長さとなり、そのメソゲン性基の凝集体は、長さ数百ナノメートルになり得る。メソゲン性基及び秩序立てられたLS樹脂の中で整列しているのは、HTC充填剤30である。具体的な実施態様においては、メソゲン性基がHTC充填剤に協調して整列する。メソゲン性基の整列によって充填剤の整列が助けられ、長さが数千ナノメートルの整列された領域が作られる。逆に、整列した充填剤が、HS樹脂が整列するのを助けることも可能である。

【0031】

相互貫入網目構造（IPN）は、それぞれが網目構造の形態にある、2種のポリマーを含む材料である。非共有結合性セミIPN、非共有結合性完全IPN、共有結合性セミIPN等の、いくつかの種類IPN構造が存在する。非共有結合性セミIPNは、ポリマー系の内の一つだけが架橋されているものである。非共有結合性完全IPNは、独立して架橋されている2種の別個のポリマーを含んでいる。共有結合性セミIPNは、架橋されて単一のポリマー網目構造を形成している2種の別個のポリマー系を、含む。共有結合性セミIPNは、ポリマー系の内の一つが第二の線形ポリマーと網目構造を形成することなく架橋させることが可能であるので、非共有結合性IPNに類似している。サーマラスティック（Thermalastic）（商標）樹脂は、セミIPN樹脂の例であって、ここでは、ポリスチレン鎖がエポキシ - 無水物 / ポリエステルにより架橋されている。有機

10

20

30

40

50

- 無機共有結合性IPN材料は、ビニル官能基を用いたフリーラジカル重合によるか又は有機残基のケイ素アルコキシドモノマーとの縮合によって、主鎖にシリコンアルコキシドを組み込むことができる。これらのタイプのIPNは更に、無機充填剤を有する無機網目構造と相互作用することも可能である。

【0032】

構造化された有機-無機ハイブリッドとしては、ポリヘドラルオリゴマー性シルセスキオキサン(POSS)、テトラエチルオルトシリケート(TEOS)及びテトラブチルオルトチタネート(TBOT)、並びに先に説明した関連するモノマー性及びオリゴマー性ハイブリッド化合物が挙げられる。いずれの図においても具体的に描かれてはいないが、いくつかの実施態様においては、充填剤とホスト網目構造との間の共有結合も可能である。

10

【0033】

デンドリマータイプのマトリックスは、本明細書で説明したデンドリマー充填剤と類似しているが、むしろ、充填剤よりホストマトリックスを形成する。デンドリマーポリマーは、コア、並びにそのコアに放射状に結合された「世代(generation)」と呼ばれる多くの分岐又は繰り返し単位を含む内部領域、及び末端残基の外部領域からなっている。デンドリマーは、構成成分の微細な調整によって、多くの構造に分類することができる。デンドリマーの表面は、多数の官能基から形成されていてよく、これらの官能基は他のポリマー種と反応して、通常のものとは異なる共重合体構造を与えることができる。官能基としては、アミノ、ヒドロキシ及びカルボキシ等が挙げられるが、これらの基はLCTEポキシのような樹脂との反応性がある。デンドリマーの具体的なタイプとしては、ポリプロピレン-イミン、ポリアミド-アミン及び外部に有機ケイ素を有するポリアミド-アミン等が挙げられる。それらのタイプのポリマーは、無機充填剤を加えることによって無機網目構造を形成させることも可能である。

20

【0034】

膨張性ポリマーは、高度の歪みを有する環状モノマーの種類であって、その高度の歪みを有する環が開いて重合すると、体積が膨張する能力を有している。従って、このポリマーは硬化すると膨張し、ほとんどの樹脂が収縮するような収縮をすることがない。容積膨張は、全体で、5~10%であり得る。開環させる重合機構は、アニオン性、カチオン性及びフリーラジカル重合のいずれであってもよく、従って、エポキシ樹脂及び樹脂を含有するビニルモノマーとのコポリマーは、それらの反応動力学が類似しているために、将来性がある。膨張性モノマーの例としては、スピロ、スピロオルトエステル、スピロオルトカーボネート、環状ケテンアセタール、環状ビニルエーテル、不飽和スピロオルトカーボネート及び不飽和スピロオルトエステルが挙げられる。これらのタイプの材料が示す硬化の際の膨張現象は、これにより、微細構造レベルでの内部圧縮がより強くなることによって粒子の接触が強まり、それによって熱伝導性及び電圧耐久性が向上するので、HTC充填剤の添加に有利に働く。高度の歪みを有する環構造が存在する一つの実施態様においては、HTC充填剤に共有結合的に結合されているモノマー単位と組み合わせさせて膨張をもたらす。列記したHS樹脂の多くのものは、互いに混合することが可能であるが、膨張性ポリマーは、液晶ポリマーと組み合わせるのに特に適している。

30

40

【0035】

ラダーポリマーは、規則的間隔で相互に結合して、はしご型の構造を形成している、2本の、主鎖又は骨格からなる、高度に構造化されたポリマーである。酸二無水物とテトラアミンとから製造されたポリイミドはこれの一例である。二重線状になったはしごは、隣接する環で中断されていない連続した環からなる分子を有するポリマーが、1個の原子を共有するか(スピロポリマー)、2個以上の原子を共有するか(ラダーポリマー)ポリマーの場合に起きる。

【0036】

スターポリマーはデンドリマーと類似しているが、それらが合成される方法及び化学構造で異なっている。スターポリマーは、小さなコアから多数の同じ長さの鎖が伸びている

50

ところに特徴がある。これらのポリマーが球形をしており高次の分岐を有していることから、スターポリマーは、高い緻密性及びセグメント密度のような独特の性質を得ている。スターポリマーの具体的な一例は、ジビニルベンゼンのコアとポリスチレンの腕状分岐とを有するものである。別な例は、メタクリレートのコアとポリエチレンの分岐とを有するものである。腕の長さは、スチレンの化学量論的な比率及び重合開始剤のスキームによって制御することが可能であり、腕の数は、ジビニルベンゼンの化学量論量によって制御される。LS樹脂の型としては、ビスフェノール-A及びビスフェノール-F、エポキシノボラック、脂環式エポキシ、ヒダントイン及び脂肪族エポキシ等が挙げられ、これらは、HS樹脂と相溶性があり、HS樹脂によって秩序立てることが可能である。

【0037】

先に説明したように、HS樹脂は、LS樹脂とかなり完全に混合させた場合であってさえも、分子スケールでは凝集する傾向を有している。その結果、混合樹脂全体に、秩序立てられた領域が均等に分散される。しかしながら、機械的な混合を行わなくても、HS樹脂とLS樹脂とを密接な接触状態に置いておけば、ある程度までは混合して、LS樹脂の中にも秩序が与えられることになるであろう。

【0038】

例えば、HS層を表面上に置き、次いでLS層をその上端に置く。二つの層の界面において、樹脂が混合し、秩序の領域がLS層の中にまで拡がっていくであろう。2種の型の樹脂を通常に混合することが実際的ではないとか望ましくないといった場合に、このような方法を使用することができる。

【0039】

この具体的な例を図5に示す。ここでは、複合材料テープ56に、樹脂を適用することができる。コーティングに対して通常は抵抗性があるが、LS樹脂ではより容易にコーティングされる、マイカ層52は、多くのマイカフレーク54からなっている。マイカ層を、例えばガラス布層51のようなバックングに接着させる。更なるバックング58を片面又は両面に存在させてもよい。図示した層は、説明の目的で様式化させたものであり、実際の縮尺通りにはなっていない。

【0040】

二つの層52及び51は、例えばマイカボンドのような樹脂55を用いれば、互いに接着する傾向を有している。テープ全体を、後で、含浸樹脂で含浸するが、その典型的なものがマイカラスティック(Micalastic)(商標)樹脂である。マイカボンドとして望ましい性質は、マイカラスティック(Micalastic)(商標)のそれとは異なっている。マイカ結合樹脂は層として適用されるが、一方、マイカラスティック(Micalastic)(商標)はテープの中に含浸されている。従って、HS樹脂が適切なマイカボンドを形成するのに対して、LSは、マイカラスティック(Micalastic)(商標)として、より良好である。しかしながら、LS/マイカラスティック(Micalastic)(商標)樹脂を含浸させると、その2種の樹脂が相互の中に拡散していった、より広く秩序立てられた領域が作り出される。

【0041】

HSは、外部から力の場を適用することによって、配向させることができる。そのような場の例としては、磁場、電場と機械的な場(AC/動的場、DC/静的場、パルス場及びそれらの組合せ)、音響場、超音響場等がある。例えば、誘電泳動又は電気泳動を使用してもよい。樹脂分子はその双極子モーメントのために場の影響を受けるが、クラスターもまた、外部の場が影響を与える基本的な双極子モーメントを有している。更に、流体の流れの場は、HS樹脂の配向に影響を与えて、それらを分配させ、構造的に組織化することができる。流れの場がHSを整列させ、LSを引きつけてそれに整列させる。

【0042】

樹脂は、回路基板及び絶縁テープのような各種の産業において接着樹脂として使用することができる。一つの具体的な絶縁テープの種類は、発電機分野で使用されるマイカ-ガラステープである。これらのタイプのテープにおいては、樹脂は、当業者には公知のよ

10

20

30

40

50

うに、接着樹脂として又は含浸樹脂として使用される。樹脂は更に、テープを用いない発電機分野において、回転及び静止電気装置構成要素における電気絶縁としての適用を満たすために使用しよよい。

【0043】

電気絶縁のために典型的に使用されている標準的なマイカ（白雲母、金雲母）に加えて、黒雲母、更には、カオリナイト、ハロイサイト、モンモリロナイト及びクロライト等の、いくつかのその他のマイカ様アルミノシリケート物質もある。モンモリロナイトは、その構造の中に、容易にポリマー樹脂、金属カチオン及びナノ粒子が挿入され得る格子を有して、高い絶縁耐力複合体を与えることができる。

【0044】

テープは、電氣的な対象物に適用する前又は後に樹脂を用いて含浸してよい。樹脂含浸法としては、以下に説明する、VPI法及びGVPI法が挙げられる。VPI法においては、テープを一旦重ね合わせて含浸させ、それを圧縮する。位置を合わせてから、その圧縮されたテープの中の樹脂を硬化させると、そのことが、HTC材料の位置を効果的に固定する。いくつかの実施態様においては、当業者には自明のことであるが、樹脂を2段階で硬化させる。しかしながら、充填されたHTC材料を最適に圧縮するには、圧縮工程の間は完全に未硬化の樹脂であるのが好ましい。

【0045】

その他の実施態様においては、本発明を、絶縁が望ましい表面上の連続コーティングとして使用する。ここで「連続コーティング」というのは、マクロスケールの適用を記述しているということに注目されたい。連続コーティングにおいては、テープ又はその他の基材を必要とすることなく、樹脂が材料上にコーティングを形成する。基材と共に用いた場合、HTC材料は、幅広い各種の方法によって樹脂と組み合わせることができる。例えば、樹脂を基材に加えるより前にHTC材料を添加することもできるし、樹脂を基材に含浸するより前にHTC材料を基材に加えることもできるし、或いは、樹脂を最初に添加し、それに続けてHTC材料を添加し、次いで樹脂を更に含浸することもできる。当業者には、その他の二次加工方法及び処理方法は明らかであろう。

【0046】

一つの実施態様においては、本発明は、高度構造化樹脂及び低度構造化樹脂を含んでなる樹脂混合物を提供する。高度構造化樹脂と低度構造化樹脂とを、容積で、典型的には（1：9）から（4：1）までの比率、より好ましくは（1：2）から（3：1）までの比率で混合する。高度構造化樹脂が秩序立てられたミクロ領域を形成し、その秩序立てられたミクロ領域は、周辺の低度構造化樹脂分子に秩序を与える。それらのミクロ領域は、基本的にはHS樹脂の群であって、それは本質的に秩序立てられた構造を形成するのである。

【0047】

関連する実施態様においては、秩序立てられたミクロ領域が、樹脂混合物の中に連続マトリックスを形成する。いくつかの実施態様においては、架橋剤及び/又はHTC材料が添加される。その他の関連する実施態様においては、HS樹脂が、外部の場及び/又は流れの場の手段によって整列させられる。

【0048】

また別な実施態様においては、本発明は、高度構造化樹脂を得る工程及びこの高度構造化樹脂を低度構造化樹脂と混合する工程を含んでなり（ここで高度構造化樹脂の低度構造化樹脂に対する比率は、（1：9）から（4：1）までである）、樹脂混合物の内部に秩序立てられた領域を形成させるための方法を提供する。高度構造化樹脂が秩序立てられた領域を形成し、その秩序立てられた領域は、周辺の低度構造化樹脂分子に秩序を与え、そして、その秩序立てられた領域は、その樹脂混合物の内部連続マトリックスを形成する。

【0049】

具体的な実施態様において、その混合は拡散によって起きるようにすることができるし、他の場合においては、その混合は機械的である。いくつかの実施態様においては、HS

10

20

30

40

50

樹脂を材料の上に層として置き、その層の中にLS樹脂を含浸する。LS樹脂をいつ、どのようにして含浸するかによって、その2種の樹脂が拡散によって混合されてもよいし、或いは、含浸という実際の操作が、物理的な混合プロセスを与えることも可能である。

【0050】

更にまた別な実施態様においては、本発明は、材料上に高度構造化樹脂の層を置く工程及びその材料の中に低度構造化樹脂を含浸する工程を含んでなる秩序立てられた領域を有する混合樹脂マトリックスを作るための方法を提供する。次いで、その高度構造化樹脂とその低度構造化樹脂とを拡散させておいてから、硬化させる。高度構造化樹脂が秩序立てられた領域を形成し、その秩序立てられたミクロ領域は、周辺の低度構造化樹脂分子に秩序を与える。

10

【0051】

高度構造化樹脂の層は、少なくとも部分的に材料の中に吸収されるが、いくつかの実施態様においては、その材料は複合体テープ中の一つの層である。複合体テープにおいては、その層が、マイカ-ガラス界面に置かれてもよい。全ての場合において、HTC材料は、樹脂及び/又は材料と混合してよい。

【0052】

本発明の特定の実施態様について詳細に説明してきたが、本開示の技術全体を考慮すれば、それらの詳細に対して各種の修正又は代替が開発できるであろうということは、当業者のよく認識するところであろう。従って、開示されている具体的な組合せは、単に説明のためだけのものであって、添付された特許請求項の全体並びにそれらの全ての等価物

20

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図1】ステーターコイルの周りに重ね合わせた絶縁テープの使用を示す図である。

【図2】高度構造化樹脂が低度構造化樹脂に秩序を与えて、秩序立てられた領域を形成していることを示す図である。

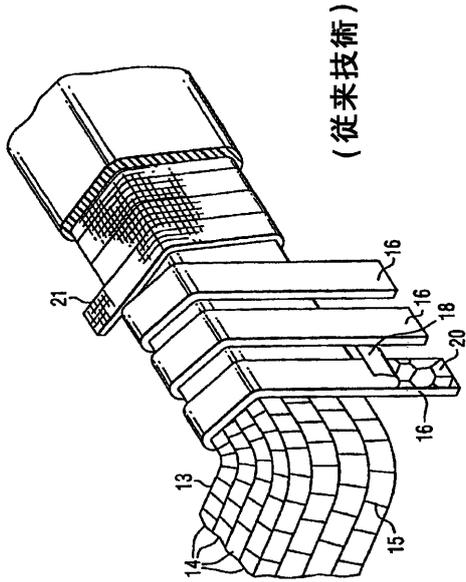
【図3】相互に連結された秩序立てられた領域を示す図である。

【図4】秩序立てられた領域の中に分散され、その領域によって秩序を与えられたHTC粒子を示す図である。

【図5】本発明を用いて使用される複合材料テープの横断面を示す図である。

30

【 図 1 】



【 図 2 】

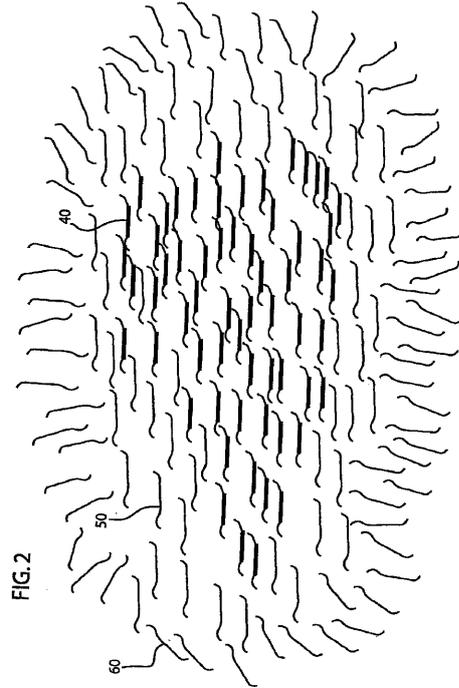


FIG.2

【 図 3 】

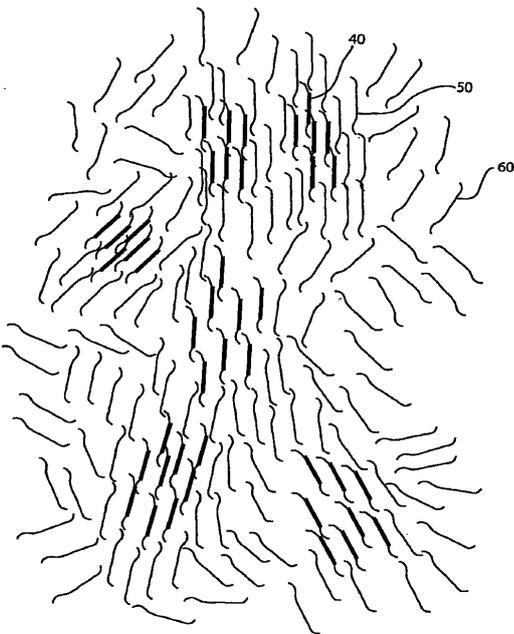


FIG.3

【 図 4 】

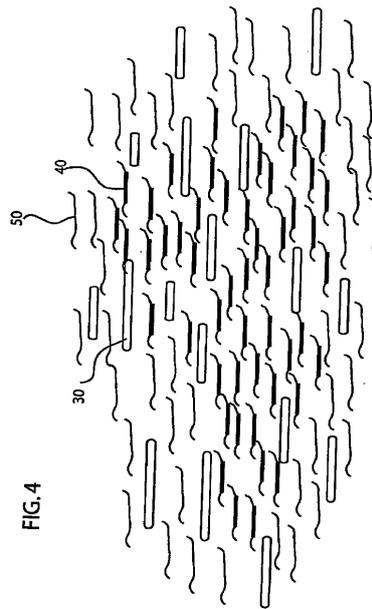


FIG.4

【 図 5 】

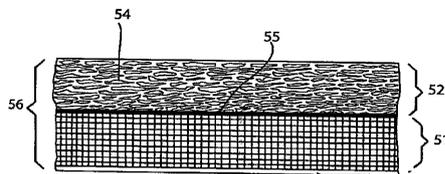


FIG.5

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/000085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L101/00 B32B27/04 H01B3/00		
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) C08L C09D B32B H01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/277349 A1 (SMITH JAMES D B [US] ET AL) 15 December 2005 (2005-12-15) claims 1-4,7,9,13 left-hand column, paragraph 59 - right-hand column, paragraph 59 left-hand column, paragraph 33 - right-hand column	1-21
A	WO 2006/007385 A (SIEMENS POWER GENERATION INC [US]; SMITH JAMES DAVID BLACKHALL [US]; S) 19 January 2006 (2006-01-19) claims	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 6 September 2007		Date of mailing of the international search report 14/09/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Niaounakis, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2007/000085

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005277349 A1	15-12-2005	EP 1786881 A2 KR 20070028540 A WO 2005123867 A2	23-05-2007 12-03-2007 29-12-2005
WO 2006007385 A	19-01-2006	EP 1766637 A1	28-03-2007

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 スティーブンス、ゲリー
イギリス国 ケイティー 2 4 6 ジェイビー サーレイ ウェスト ホースリー シルクモア レ
イン ディ ウィローズ

(72)発明者 ウッド、ジョーン ダブリュ
アメリカ合衆国 3 2 7 0 8 フロリダ ウィンター スプリングス ブラック ウォールナット
コート 1 1 9 9

Fターム(参考) 4J002 CC03X CD01X CD02X CD06X CF16W CP03W GT00