



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월07일
(11) 등록번호 10-2419084
(24) 등록일자 2022년07월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 179/08 (2006.01) C08G 18/80 (2006.01)
C08G 73/14 (2006.01) C09D 1/00 (2020.01)
C09D 5/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 179/08 (2013.01)
C08G 18/80 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0123860
- (22) 출원일자 2016년09월27일
심사청구일자 2020년12월14일
- (65) 공개번호 10-2018-0033967
- (43) 공개일자 2018년04월04일
- (56) 선행기술조사문헌
JP2002206060 A
JP2003527462 A
JP2008234866 A
JP2015117372 A

- (73) 특허권자
한국전기연구원
경상남도 창원시 성산구 전기의길 12(성주동)
- (72) 발명자
강동필
경상남도 창원시 진해구 해원로 45, 122동 802호
(석동, 우림필유아파트)
- 전제홍
부산광역시 부산진구 양연로32번길 27-1 (양정동)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인부경

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 금속도체의 표면에 코팅된 후 벤딩/포임 변형시에도 접착력, 크랙저항성, 고열전도성 및 고절연성을 만족하면서 표면윤활성과 셀프본딩성이 우수하도록, 터미널의 이소시아네이트기가 블로킹된 변성 PAI를 합성한 후 잠재성 경화(뒷면에 계속)

대표도 - 도5



제로 처방된 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

이러한 본 발명은, 디이소시아네이트 화합물과 산무수물 화합물을 중합하는 과정에 수산기를 가진 글리콜류를 반응시켜 변성 PAI를 합성하는 제1단계; 변성 PAI, PAI 및 잠재성 경화제를 혼합처방하여 블렌드용액을 제조하는 제2단계; 블렌드용액에 세라믹졸을 분산시켜 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재를 제조하는 제3단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재 및 이의 제조방법을 기술적 요지로 한다.

- (52) CPC특허분류
C08G 73/14 (2013.01)
C09D 1/00 (2013.01)
C09D 5/00 (2019.08)

한세원

경상남도 창원시 성산구 삼정자로 79, 109동 1002호 (성주동, 유니온빌리지아파트)

- (72) 발명자

이대호

경상남도 창원시 성산구 원이대로883번길 11-21, 101동 308호 (가음동, 센트럴시티아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	15-02-N0201-05
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	에너지기술평가원
연구사업명	에너지혁신기술개발사업
연구과제명	모터코일(각형)용 나노융합 절연소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국전기연구원
연구기간	2015.10.01 ~ 2016.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

디이소시아네이트 화합물과 TMA(Trimellitic anhydride)를 중합하는 중에 글리콜류가 도입되고 터미널이 블로킹되는 변성 PAI(Polyamideimide)를 합성하는 제1단계;

상기 변성 PAI(Polyamideimide)와 잠재성 경화제를 혼합하여 블렌드용액을 제조하는 제2단계; 및

상기 블렌드용액에 세라믹졸을 분산시켜 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재를 제조하는 제3단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1단계에서의 변성 PAI는,

MDI 및 이의 유도체 중 어느 하나와 TMA 및 이의 유도체 중 어느 하나를 합성하는 중에 글리콜류가 첨가되어 우레탄으로 변성되는 것을 특징으로 하는 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1단계에서의 변성 PAI는,

Dihydroxy silicone 및 유기산기를 가지는 글리콜 중 어느 하나 이상의 글리콜류가 도입되어 경화반응성을 가지는 것을 특징으로 하는 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1단계에서는,

상기 변성 PAI에 블로킹제를 처리하여 상기 변성 PAI 말단의 이소시아네이트기가 블로킹되어 더블로킹되는 일정 온도 이상에서 가교반응이 수반되는 것을 특징으로 하는 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 블로킹제는,

카프로락탐(Caprolactam), 메틸에틸케톡심(Methylethyl ketoxime, MEKO), 3, 5-디메틸피라졸(3,5-dimethylpyrazole, DMP) 및 말론산디에틸(Diethyl malonate, DEM) 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 잠재성 경화제는,

이소시아네이트기가 블로킹된 2 또는 3 이상의 다관능 반응기를 가진 올리고머인 것을 특징으로 하는 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제3단계의 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재는,

일정 온도 이상에서 상기 잠재성 경화제 또는 변성 PAI 말단에 블로킹 되어있던 이소시아네이트기가 디블로킹되면서 유기산과 가교되는 것을 특징으로 하는 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2단계에서는,

PAI(Polyamideimide)를 더 혼합하여 블렌드용액을 제조하는 것을 특징으로 하는 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가교형 PAI(Polyamideimide)/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 금속도체의 표면에 코팅된 후 벤딩/꼬임 변형시에도 접착력, 크랙저항성, 고열전도성 및 고절연성을 만족하면서 표면윤활성과 셀프본딩성이 우수하도록, 터미널의 이소시아네이트기가 블로킹된 변성 PAI를 합성한 후 잠재성 경화제로 처방된 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 금속의 도체인 구리표면에 코팅되어 전기적으로 절연시키는 절연바니쉬 소재로 다양한 고분자가 사용되고 있으며(상업적으로 사용되고 있는 절연바니쉬 고분자 종류와 내열등급을 나타낸 표 1 참조), 최근 적용되는 전기기기나 부품들이 고출력화/고집적화됨과 함께 도체의 모양이 원형, 각형, 판상형 등으로 다양해지면서, 내열성과 절연성뿐만 아니라 박막코팅성, 제조공정이나 사용환경의 변화로 인한 기계적 강도, 내마모성, 유연성 등의 물성 향상이 끊임없이 요구되고 있다.

표 1

[0003]

절연바니쉬 고분자 종류	내열등급
PVF(Polyvinylformal)	B(130)
PA(Polyamide)	B(130)
PU(Polyurethane)	B(130)
PE(Polyester)	F(155)
PEI(Polyester imide)	H(180)
PAI(Polyamideimide)	N(200)
PAI/PI(Polyimide)	C(220)

[0004] PAI는 내열성, 절연성, 기계적 강도(인성) 등이 우수하여 다양한 고출력/고성능 기기나 부품의 절연바니쉬 소재로 사용되고 있지만, 금속과의 접착력, 서지/방지내구성, 열확산성 등은 다소 미흡한 실정이다. 그런 가운데 전력기기의 소형화 또는 부품의 고집적화가 진행됨에 따라 부족한 물성을 향상시키기 위해서 PAI의 고분자에 세라믹졸을 하이브리드화하는 연구가 진행되어 왔다. 하지만 이와 같이 하이브리드화된 소재는 열적, 전기적 특성 면에서는 크게 향상된 물성을 보이지만 세라믹의 융합으로 유연성과 접착력 면에서는 물성 저하가 수반되어 문제가 되고 있다.

[0005] 즉 고효율 모터(EV, 선박, 산업설비), 풍력발전기, 변압기, 고집적 회로(반도체, LED, 로봇, 항공) 등의 전기기기나 부품 제조시 고분자 소재가 절연재료로 다양하게 사용되고 있음에도 불구하고, 고효율 전기기기들의 소형화나 소자들의 집적도가 증가되면서 전기절연성과 내열성이 가장 우수한 PAI 소재도 열적, 전기적, 기계적 특성 등에서 한계를 보이기 시작하면서 세라믹소재와 융복합화가 불가피하게 진행되고 있는 상황이다.

[0006] 도 1은 PAI/세라믹졸 하이브리드 바니쉬에서 실리카졸 첨가함량에 따른 고주파 절연과피 내전압을 나타낸 그래프이다. 도 1을 참조하면, PAI수지에 실리카졸의 첨가함량에 따른 소재의 고주파를 나타낸 것임을 알 수 있다. (가속 파괴내구성(20kHz, 855volt, 180℃)) 그리고 PAI 및 PAI 하이브리드 절연바니쉬의 물성을 비교한 값을 기기와 같은 표 2에 나타내었다.

표 2

물성	단위	PAI	PAI/실리카졸
비중	g/cm ³	1.43	1.60~1.80
TGA	℃	410 ↑	다소 향상(420)
Tg	℃	250~260	260~280
연속사용온도	℃	220	240
흡습성(흡습량)	%	2.5	1.0(베리어성)
팽창계수	ppm	12~40	축소(무기물 함량의존)
최적저항	1017Ωcm	45	다소 향상
유전상수	상수	3.4~3.6	3.3~3.6

[0008] 이처럼 고분자 수지에 콜로이드 세라믹을 고함량으로 처방한 나노하이브리드 소재는 전기방전에 의한 절연내구성과 내열성 면에서 크게 향상된 물성을 보이지만(도 1 참조), 코팅막의 표면물성과 기계적 특성(신율, 인장강도)에서 만족한 물성을 보이지는 못하고 있다.

[0009] 유무기 하이브리드 바니쉬 절연코일과 관련하여서 코일선의 내열성, 내코로나성, 가공성을 향상시키는 방법과 기술에 관한 특허가 다수 출원되어 있다. 예컨대, '내마모 특성이 강화된 에나멜 동선 피복용 폴리아미드이미드 수지 용액의 제조방법(등록번호:10-0644338)'은 세라믹이 하이브리드된 바니쉬를 대상으로 하고 있으나, 잠재성 경화제를 적용한 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재에 대한 기술은 제시된 바 없다.

[0010] 외국기술의 경우, 미국 GE사는 폴리에스터, 폴리아미드이미드 바니쉬에 나노 입자를 분산시켜 코로나 억제용 에나멜선을 상용화한 바 있고, 듀폰사는 전기자동차용 전동기의 부분방전 억제용으로 무기필러를 5% 정도 함성한 에나멜코일을 개발한 바 있다.

[0011] 일본 히다찌케이블의 경우에는 고점적형 하이브리드 절연전선을 다양하게 개발하여 최고 72%의 고점적형이 가능한 고효율 전동기 개발이 진행 중이다. 그리고 후루가와, 히다찌케이블 등에서는 최근 나노복합기술을 기반으로 하여 인버터 구동 전동기의 코로나를 억제할 수 있는 에나멜전선을 개발하였다.

[0012] 더불어 무기물 나노입자를 컴파운딩하는 기술에서 최근 졸겔(Sol-gel)방법이 도입됨에 따라 일본, 미국, 중국 등에서 용해혼합방식과 슬러지코팅방식 등이 연구되면서 양산화에 유리한 공정 개발이 많이 이루어지고 있다.

[0013] 그러나 유무기 하이브리드 절연바니쉬 소재에서 세라믹 함량의 증가와 더불어 벤딩시의 기계적 크랙발생이 현격히 증가하게 되는데, 이를 극복하기 위해서 분자 내에 유연성과 접착력을 향상시킬 수 있는 화학적 구조변화가 반드시 필요하다.

[0014] 특히 사각형이나 판상형의 도체는 집적도 향상을 위해 강하게 와인딩 할수록 선간의 공극이 없기 때문에 함침수지를 스며들게 하기가 어려워져 최외각의 탑코팅제가 특정온도 이상에서 용융가교가 일어나는 탑코팅제의 적용이 시도되고 있다.

[0015] 코일의 탑코팅제에서 고운활성이 요구되어 표면에너지가 낮은 폴리디메틸실록산의 사용이 검토되어 왔지만, 강도가 약하고 타소재와의 접착력이 낮아 단독으로 사용하기는 힘들다. 하지만 양 말단에 반응성기를 가진 몇몇 저분자 실리콘들은 극성이 강한 PAI/PI 등의 분자 내에 화학적 공유결합을 통해 하나의 공중합체(copolymer)로 만드는 경우 고분자 전체가 균일상이 되면서 표면에너지를 효과적으로 줄일 수 있으며, 쉽게 제조가 가능한 PAI-PDMS-PAI의 triblock copolymer도 표면에너지가 낮아져 윤활성이 있으면서 실리콘이 단독으로 블렌드된 경우와는 다르게 가열시 자기융착특성을 갖는다.

[0016] PDMS-PAI의 공중합체의 경우, 1966년 pyromellitic dianhydride(PMDA)와 amine terminated siloxane dimer를 사용하여 siloxane-imide copolymer가 합성된 이후로 amideimide-siloxane, imide-siloxane, amide-siloxane units을 수지 골격에 포함하거나 pendant group으로 포함하는 공중합체들이 다양한 방법으로 합성되어 오고 있다. 뿐만 아니라, dicarboxyl-terminated imide와 dicarboxyl-terminated polysiloxane을 이용한 block copolymer들을 합성하는 방법이 소개되기도 하였다.

[0017] 한편, 표면에너지가 낮고 유연성이 높은 실리콘과 유기분자의 공중합체는 소량을 첨가하여도 실리콘 segment가 코팅재 표면층에 노출되는 것이 용이하여 낮은 표면 장력을 얻을 수 있다는 장점을 가진다.

[0018] 그런가 하면, 분자량이 너무 큰 공중합체는 포함된 실리콘량에 비해 윤활성이 부족하고 세라믹을 고함량으로 첨가하는데 어려움이 있어 하이브리드 바니쉬에서 보이는 벤딩/꼬임 변형시의 접착력, 크랙저항성, 고열전도성, 고절연성 및 고유활 특성을 향상시키고 셀프분당성의 부여가 가능한 새로운 소재개발 연구가 요구되는 시점이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0019] (특허문헌 0001) 국내 등록특허공보 제10-0644338호, 2006.11.02.자 등록.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 본 발명은 상기한 문제점을 해소하기 위하여 발명된 것으로, 변성 PAI, PAI, 잠재성 경화제 및 세라믹졸을 혼합 처방하여 제조된 절연바니쉬 소재로 코팅된 코일이 벤딩/꼬임 변형에도 접착력, 크랙저항성, 고열전도성 및 고절연성의 특성을 만족하면서 표면윤활성과 셀프분당성이 우수할 수 있도록, 고분자 말단에 이소시아네이트기가 블로킹된 변성 PAI를 합성한 후 잠재성 경화제로 처방된 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재 및 이의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0021] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 디이소시아네이트 화합물과 TMA(Trimellitic anhydride)를 중합하는 중에 글리콜류가 도입되고 터미널이 블로킹되는 변성 PAI(Polyamideimide)를 합성하는 제1단계; 상기 변성 PAI(Polyamideimide)와 잠재성 경화제를 혼합하여 블렌드용액을 제조하는 제2단계; 및 상기 블렌드용액에 세라믹졸을 분산시켜 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재를 제조하는 제3단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재의 제조방법을 기술적 요지로 한다.

[0022] 바람직하게는 상기 제1단계에서의 변성 PAI는, MDI 및 이의 유도체 중 어느 하나와 TMA 및 이의 유도체 중 어느 하나를 합성하는 중에 글리콜류가 첨가되어 우레탄으로 변성되는 것을 특징으로 한다.

[0023] 바람직하게는 상기 제1단계에서의 변성 PAI는, Dihydroxy silicone 및 유기산기를 가지는 글리콜 중 어느 하나 이상의 글리콜류가 도입되어 경화반응성을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0024] 바람직하게는 상기 제1단계에서는, 상기 변성 PAI에 블로킹제를 처리하여 상기 변성 PAI 말단의 이소시아네이트기가 블로킹되어 디블로킹되는 일정 온도 이상에서 가교반응이 수반되는 것을 특징으로 한다.

[0025] 바람직하게는 상기 블로킹제는, 카프로락탐(Caprolactam), 메틸에틸케톡심(Methylethyl ketoxime, MEKO), 3,5-디메틸피라졸(3,5-dimethylpyrazole, DMP) 및 말론산디에틸(Diethyl malonate, DEM) 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 한다.

[0026] 바람직하게는 상기 제2단계의 잠재성 경화제는, 이소시아네이트기가 블로킹된 2 또는 3 이상의 다관능 반응기를 가진 올리고머인 것을 특징으로 한다.

[0027] 바람직하게는 상기 제3단계의 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재는, 일정 온도 이상에서 상기 잠재성 경화제 또는 변성 PAI 말단에 블로킹 되어있던 이소시아네이트기가 디블로킹되면서 유기산과 가교되는 것을

특징으로 한다.

- [0028] 바람직하게는 상기 제2단계에서는, PAI(Polyamideimide)를 더 혼합하여 블렌드용액을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 이처럼 상술된 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재 또한 기술적 요지로 한다.

발명의 효과

- [0030] 상기 과제의 해결 수단에 의한 본 발명에 따른 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재 및 이의 제조방법은, 다음과 같은 효과가 있다.
- [0031] 첫째, 세라믹이 포함된 하이브리드 바니쉬로써 탑코팅제에서 요구되는 다양한 물성을 만족하기 위해서 화학적 구조가 다른 몇 종의 유기재료와 세라믹졸이 하이브리드되어 도체의 외곽에 코팅되어 윤활성, 셀프본딩성(용융 접착), 유연성, 전기절연성, 열전도성, 접착성 등의 특성을 만족할 수 있으므로, 코일의 탑코팅제 특성을 획득할 수 있는 효과가 있다.
- [0032] 둘째, 본 발명의 변성 PAI는 분자량이 적고 표면장력이 낮아 일반 PAI수지와 블렌드가 잘 되며, 코팅하고 건조할 때에 표면에 실리콘성분이 주로 존재하게 되어 윤활성, 유연성, 평탄성이 우수한 코일을 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0033] 셋째, 변성 PAI를 합성하면서 양 말단에 블로킹된 NCO기를 유기시켜 하이브리드성과 코팅작업성이 우수하고, 150~200℃에서 추가로 화학반응이 수반되면 PAI 수지들간 또는 수지와 세라믹졸 간에 가교반응이 일어나게 되어 유무기 하이브리드소재의 기계적 한계인 인성과 접착력을 크게 향상시키는 효과가 있다.
- [0034] 넷째, 고분자에 나노급의 세라믹이 포함된 하이브리드 바니쉬 소재들이 도체에 연속적으로 코팅된 후, 휨/꼬임 변형시에도 접착력, 크랙저항성, 고열전도성, 고윤활성, 내마모성 및 고절연성(내전압, 방전내구성)의 특성을 만족하는 효과가 있다.
- [0035] 다섯째, 열이나 고주파 환경에 사용되면서 절연신뢰성이 특별히 중요한 분야에 적용되는 코일은 절연피막의 방전내구성과 열전도성 향상이 반드시 필요한데, 세라믹이 첨가된 하이브리드 바니쉬가 적용된 코일이 휨/꼬임 변형시 절연바니쉬에서 요구되는 제반 물성확보 외에 극한환경에서도 절연신뢰성이 우수한 효과가 있다.
- [0036] 여섯째, 고윤활성이라 고집적 와인딩이 가능해 열확산성 및 소형화가 가능한 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재이므로, 서지내구성이 우수하여 인버터 제어 전력기기나 고주파 전기기기용 코일로 활용 가능한데, 즉, 코일을 적용한 전기기기나 부품의 제조시 반드시 수반되는 함침공정은 처리시간이 길고 증발분이 많아 환경적으로 열악할 뿐만 아니라 건조와 경화시키는데 에너지 사용량이 많이 소요되나, 본 발명의 셀프본딩성 코일을 적용한 전기기기는 함침공정을 없앨 수 있어 친환경적이고 제조 에너지 비용을 절감할 수 있는 효과도 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 PAI/세라믹졸 하이브리드 바니쉬에서 실리카졸 첨가함량에 따른 고주파 절연파괴 내전압을 나타낸 그래프.
- 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 PAI 함성도.
- 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 NCO기가 블로킹된 화학구조.
- 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 코일의 단면도.
- 도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 각형 코일 시제품.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 본 발명은 전기기기의 구리나 알루미늄 금속도체선을 전기적으로 절연시키는 액상의 절연바니쉬 소재에 관한 것으로, PAI 용액에 콜로이드상 세라믹이 분산용해된 나노하이브리드 절연바니쉬에서 기계적 강도 향상, 표면의 윤활성 부여, 셀프본딩성 등의 기능성을 갖도록 NCO기가 블로킹된 변성 PAI수지를 합성한 후, 다양하게 처방된 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재의 제조와 관련된 분야이다.

- [0039] 최근 도체의 모양이 원형, 사각형, 판상형 등으로 다양해지고 있는 가운데, 전기기기나 부품들이 고출력화/고집적화되면서 내열성, 절연성/서지내구성, 박막코팅작업성 등의 성능향상이 요구되어 유기수지와 세라믹의 나노융복합화가 불가피하게 진행되고 있다.
- [0040] 그러나 PAI의 고분자에 세라믹줄을 분산/용해시키게 되면, 세라믹의 첨가로 인하여 기계적 강도, 내마모성, 접착력, 유연성 등의 특성이 세라믹의 함량과 더불어 현격히 저하되고 있어 일정 이상의 세라믹을 융복합하기 위해서는 최종적으로 유기고분자를 적절히 가교시키는 것이 중요하다.
- [0041] 이렇게 가교시킴으로써 고함량의 세라믹이 처방되어도 코팅막이 벤딩이나 휨 발생시 절연피막의 기계적 특성이 발현됨에 따라 기계적 특성이 크게 향상되어 상업적 활용이 가능하게 된 나노융합 바니쉬 소재 기술이 되는 것이다.
- [0043] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조하여 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0044] 본 발명은 TMA와 MDI를 중합하는 과정에 글리콜이 도입된 폴리디메틸실록산을 반응시키고, 터미널의 NCO기를 블로킹하여 잠재적 반응성을 갖는 변성 PAI을 합성하는 제1단계와, 변성 PAI와 고분자량의 PAI, 다관능 우레탄 잠재성 경화제 수지가 복합적으로 처방된 블렌드용액을 제조하는 제2단계와, 블렌드용액에 다양한 세라믹줄이나 입자를 분산 용해시켜 코팅성과 저장성이 우수한 PAI/세라믹줄 하이브리드 액상바니쉬로 된 가교형 PAI/세라믹줄 나노융합 절연바니쉬 소재를 제조하는 제3단계로 구성되는 가교형 PAI/세라믹줄 나노융합 절연바니쉬 소재 및 이를 제조하는 방법에 관한 것으로, 각각의 제1단계, 제2단계 및 제3단계는 하기에서 더욱 상세히 설명하기로 한다.
- [0045] 단, 본 발명에서의 PAI는 폴리아미드이미드(Polyamideimide)를, NCO는 이소시아네이트(Isocyanate)를, PDMS는 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane)을 의미하는바, 이는 당업자에게 자명한 정도로 통용되는 용어이기에 더 이상의 설명은 생략하기로 한다.
- [0047] 먼저, 제1단계는 디이소시아네이트 화합물과 TMA(Trimellitic anhydride)를 중합하는 중에 글리콜류가 도입되고 터미널이 블로킹되는 변성 PAI(Polyamideimide)를 합성하는 단계이다.
- [0048] 우선 MDI[4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate), 2,4-Methylenebis(phenyl isocyanate)] 및 이들의 유도체 중 어느 하나 이상의 디이소시아네이트 화합물과, TMA(Trimellitic anhydride) 및 이의 유도체들 중 어느 하나 이상의 산무수물 화합물을 일정한 양론비로 반응시켜 PAI수지를 합성하는 과정에 양 말단에 일정량의 NCO기와 우레탄반응이 가능한 OH기를 가지는 글리콜 형태의 PDMS로 반응시킴으로써, PDMS-PAI 다이블록 공중합체 또는 PAI-PDMS-PAI 트리블록 공중합체를 합성하게 된다.
- [0049] 단, 합성하는 도중에 첨가되는 글리콜류로는 일반 글리콜류 외에 Dihydroxy silicone, 유기산기를 가지는 글리콜류 등이 포함되어 변성 PAI는 경화반응성을 가지게 되는 것이다.
- [0050] 말하자면, PAI의 분자 내부에 PDMS의 실리콘이 공중합체 형태로 제조된 실리콘변성 PAI는 고분자사슬이 유연하고 표면장력이 낮아 코팅소재 외관의 마찰계수를 적게 하여 코일의 윤활성을 좋게 한다.
- [0051] 다시 말해, 중합하는 마지막 단계에서 합성된 변성 PAI 터미널의 NCO기가 블로킹되도록 블로킹제를 추가로 반응시켜 됨으로써, 가교형 PAI/세라믹줄 나노융합 절연바니쉬 소재를 코팅한 코일이 모터와 같은 제품에 적용된 이후에 가열하게 되면 고분자 터미널의 블로킹된 NCO기가 디블로킹(deblocking)되어 NCO기가 다시 화학적 반응성을 갖게 됨에 따라 가교형 PAI/세라믹줄 나노융합 절연바니쉬 소재가 경화되도록 잠재성 반응제 역할을 하게 된다. 즉 변성 PAI는 합성하는 마지막 단계에서 블로킹제를 처리하여 PAI 말단의 NCO기가 블로킹되어 디블로킹되는 온도 이상에서 분자확장이나 가교반응이 수반될 수 있음을 의미한다.
- [0052] 실리콘변성 PAI가 처방된 바니쉬는 실리콘으로 인하여 점도가 낮아져 코팅평탄성이 향상되고 하이브리드시 세라믹줄의 분산에 유리하며 코팅된 코일을 가열하게 되면 고체상태에서 추가반응을 통해서 PAI 전체의 분자량을 증대시키거나 잠재성 우레탄 가교제와 가교반응이 진행됨으로써 고강성률의 유연한 탄성체적 분자구조를 갖게 된다.
- [0053] 이에 따라 콜로이드 세라믹을 다량 함유하고도 금속도체 표면에 코팅된 후 휨/꼬임 변형시에도 기계적 피막파손이 일어나지 않는 유연탄성체 특성(크랙저항성) 외에 접착력, 고열전도성, 고윤활성 및 고절연성 등의 특성이 우수한 장점을 가지게 되는 것이다.
- [0054] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 PAI 합성도이다. 도 2를 참조하면, 앞서 설명한 바와 같이, 바니쉬용

PAI는 MDI와 TMA를 반응시켜 고분자를 합성하는데, 일반적으로 TMA를 다소 과량으로 처방하여 고분자 터미널이 TMA의 유기산 구조를 갖는다.

- [0055] 그러나 합성시 점도제어가 어렵긴 하지만, MDI를 다소 과량으로 처방하면 터미널에 NCO기를 갖게 할 수가 있는데, 이들 NCO기를 블로킹제로 처리하면 NCO기의 반응성을 차단할 수가 있다.
- [0056] 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 NCO기가 블로킹된 화학구조이다. 도 3-(a)는 상업적으로 사용되고 있는 150℃에서 디블로킹되는 MEKO가 고분자 터미널의 NCO기와 블로킹된 구조이고, 도 3-(b)는 180℃에서 디블로킹되는 카프로락탐이 고분자 터미널의 NCO기와 블로킹된 구조로써, 가교성 고분자를 제조하기 위해서 중간에 유기산을 가진 터미널 블로킹된 구조임을 알 수 있다.
- [0057] 이들은 각각 디블로킹되는 해당 온도에 이르게 되면 블로킹제가 분리되어 증발을 통해 제거되면서 NCO기가 복원되는데, 이들이 고분자 내의 유기산(-COOH)기와 추가로 반응이 되면서 고분자량의 증대나 가교에 의한 경화물/탄성체 등의 구조를 갖게 된다.
- [0058] NCO기와 글리콜 간의 우레탄반응을 통해 PAI를 유연하게 하는 연구는 진행되고 있는데, 특히 PDMS의 글리콜로 반응한 실리콘변성 PAI는 유연성과 윤활성이 우수하고, 코일의 작업성에 유리한 표면윤활성을 가지며, 세라믹졸과의 하이브리드화도 용이하여 나노융합 절연 바니쉬소재로 활용이 가능하다.
- [0059] NCO기는 다양한 유기화합반응기(-NH₂, -OH, -SH, -COOH, 산무수물 등)들과 비교적 낮은 온도에서도 쉽게 반응이 진행되기 때문에 그들의 고분자들인 우레탄, 우레아, 아마이드, 이미드 등의 고분자가 널리 사용되고 있다. 그러나 NCO기가 수분에 의해서 변화되기도 하고 저온에서 화학적 안정성이 부족하여 NCO기를 2차 반응기로 사용할 수가 있도록 올리고머나 고분자 내에 NCO기를 존재하게 하는 것은 어려운 상황이다.
- [0060] 이에 따라 활성도가 큰 NCO기가 특정 온도까지는 반응하지 못하도록 블로킹시켜 두면 화학적으로 매우 안정하므로 가공에 적합한 일정한 점도를 갖는 코팅제나 열가소성 우레탄고분자(TPU)에 활용할 경우 고능성의 재료를 개발하는데 효과적으로 활용 가능하다. NCO기의 블로킹제는 아래와 같은 표 3에 있으며, 물질별로 디블로킹되는 온도가 구분이 되고 있다.

표 3

가용 Blocking agent 종류	De-blocking temp.(°C)*	Key feature
Caprolactam	180°C	Poor solubility (PAI, NMP) High unblocking temp.
Methylethyl ketoxime (MEKO)	150°C	Volatile Yellows on Overbake Pinholing at high coating thickness
3,5-dimethylpyrazole (DMP)	120°C	Relatively non-volatile Reduced yellowing on overbake Excellent acid etch resistance
Diethyl malonate (DEM)	120°C	Cure can be effected at lower temp. Stability of 1k formulations can be poor

- [0061]
- [0062] 상기된 표 3에서와 같이 블로킹제로는 카프로락탐(Caprolactam), 메틸에틸케톡심(Methylethyl ketoxime, MEKO), 3, 5-디메틸피라졸(3,5-dimethylpyrazole, DMP), 말론산디에틸(Diethyl malonate, DEM) 중 어느 하나 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0063] 즉 블로킹된 고체상태의 고분자가 디블로킹되는 온도 이상으로 가열되면 용융성을 가지면서 다시 고분자반응/경화반응(2차반응)을 일으킬 수가 있는데, 절연바니쉬에서도 분자량이 적은 저점도의 고분자를 코팅한 후에 추가로 고분자화할 수도 있도록 적합한 저분자성 경화제를 사용하면 탄성체를 제조할 수 있는 장점이 되는 것이다.
- [0065] 다음으로, 제2단계는 변성 PAI와 잠재성 경화제를 혼합처방하여 블렌드용액을 제조하는 단계이다.
- [0066] 이러한 제2단계는 블로킹제에 의해 블로킹되어 있던 NCO기가 일정 온도 이상에서 다시 디블로킹되게 하여 화학적 반응성을 가지도록, 블렌드용액에 잠재성 경화제를 처방하는 단계라 할 수 있다.
- [0067] 여기서 변성 PAI에 별도의 PAI의 첨가없이 처방되어 바니쉬로도 활용가능하나, 대부분 변성 PAI와 PAI가 함께

혼합되어 추후 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재를 이루는 경우가 많다.

- [0068] 단, 잠재성 경화제로는 NCO기가 블로킹된 2 또는 3 이상의 다관능 반응기를 가진 올리고머인 것이 바람직하다.
- [0070] 마지막으로, 제3단계는 블렌드용액에 세라믹졸을 분산시켜 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재를 제조하는 단계이다.
- [0071] 즉 제3단계에서는 앞서 제조된 블렌드용액과 세라믹졸(경우에 따라 세라믹입자도 사용 가능)을 하이브리드화하여 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재를 완성함으로써, 탑코팅층 절연재료로서의 활용이 가능하다. 말하자면, PDMS 실리콘으로 변성되고 터미널이 블로킹되어 고운활성과 셀프본딩성이 발현되는 실리콘변성 PAI가 코일의 탑코팅제로 주로 처방될 수 있음을 의미한다.
- [0072] 내용인즉 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재는 일정 온도 이상에서 잠재성 경화제 또는 변성 PAI 말단에 블로킹(blocking) 되어있던 이소시아네이트기가 디블로킹(deblocking)되면서 수지사슬의 유기산과 가교될 수 있다.
- [0073] 이때 세라믹졸로는 열전도성을 향상시킬 수 있는 물질이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 질화붕소(BN, boron nitride), 알루미늄(Al₂O₃), 실리카(silica) 및 이의 혼합으로 이루어진 군으로부터 어느 하나를 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0074] 단, 세라믹졸로 반드시 상술된 종류에만 한정되는 것만은 아니고, 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재의 열전도성을 향상시킬 수 있는 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하다.
- [0076] 한편, 코일 등을 이루는 금속도체(10)의 표면에는 프라이머층(20), 주절연층(30) 및 탑코팅층(40)이 차례대로 코팅되어 이루어질 수 있는데, 이는 도 4에 도시된 바를 통하여 알 수 있다.
- [0077] 주절연층(30)은 절연코팅층의 절연성을 확보하는 부분으로써, 기존의 고분자 수지 단독으로 고절연성 확보에 한계가 있기 때문에 나노수준의 실리카 입자를 복합화하여 이러한 한계를 극복하게 된다. 이때, 실리카 나노입자를 많이 포함시킬 수록 절연성이 더욱 증가할 것으로 예상되나, 실제로 그렇지 못한 경우가 많은데, 이는 도 5에서 나타낸 바와 같이 휨, 인장 등의 외부적 스트레스에 대한 내구성이 저하되기 때문에 절연층 계면 및 내부에 파괴가 일어나므로, 절연성이 오히려 저하될 우려가 매우 크다. 따라서, 수지와 구리표면과의 접착력 강화, 그리고 주절연층의 유연성 증가 및 주절연층 내 실리카/수지 간 계면결합력 강화가 이러한 절연층 파괴를 막기 위해 매우 중요하게 된다. 수지와 구리표면 간의 접착력은 프라이머층(20)를 통하여 해결하고자 하며, 주절연층(30) 부분에서는 PAI수지의 분자량 및 화학구조 조절을 통한 수지 유연성 증대 방안, 그리고 실리카 나노입자 표면처리를 통한 실리카/수지간 계면결합력 강화를 통하여 외부 스트레스에 대한 내크랙성을 향상시키고자 한다.
- [0078] 실리카/수지 계면결합력 강화를 위해서 amine, thiol, epoxide, carboxylic acid 등의 말단기를 갖는 알킬실란을 적절하게 사용하여 계면에서 물리적/화학적 결합을 유도하는 방법 및 올리고머 아미드이미드를 이용하여 분자사슬 꼬임 등의 추가적인 기계적 결합을 유도하는 방법을 이용하였다.
- [0080] 이러한 본 발명은, PAI 및 세라믹졸로 구성된 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재를 제조함에 있어, 실리콘변성 PAI에서 적절한 분자량(10,000~20,000)을 가져 고분자 내에 PDMS가 일정량(2~3%)만 존재하여도 표면 윤향성이 우수하며, 고분자 말단에 블로킹된 NCO기를 가진 수지, 다관능 우레탄 잠재성 경화제, 세라믹졸 등을 하이브리드화하여 코팅시 코팅작업성과 코팅된 코일표면의 윤향성도 우수하면서 150~200℃에서 추가 경화반응이 이루어져 PAI와 세라믹졸의 하이브리드 바니쉬가 가교반응이 수반되어 셀프본딩성, 유연성, 인성 등의 특성을 만족하는 소재의 제조가 가능하다.
- [0081] 세라믹을 다량 함유하는 하이브리드 소재를 사용하는 주절연바니쉬에도 소량의 PDMS가 변성된 PAI수지를 고분자량으로 합성하면서 터미널을 블로킹된 NCO기를 가진 수지를 사용할 수도 있지만, 주로 분자량은 그렇게 크지 않으면서 PDMS가 변성된 양이 많은 PAI수지를 합성하고 터미널이 블로킹된 NCO기를 가진 수지를 사용하여 탑코팅층(40)을 이루는 탑코팅제로 사용할 수 있다.
- [0082] 이에 따라 본 발명에서는 사각형이나 판상형의 도체는 집적도 향상을 위해 치밀하게 와인딩할 수록 선간의 공극이 없기 때문에 함침수지를 함침시키기가 어려워서 최외각의 탑코팅체가 특정온도 이상에서 용융가교가 일어나는 탑코팅체에 적용 가능하도록 한 것이다. 이들 소재가 적용된 코일이 적용된 전력기기나 부품을 160~200℃로 가열시 최외각의 셀프본딩성 탑코팅 소재가 적절히 용융되어 융착이 가능하며, 수지 중에 블로킹된 NCO기를 가

진 수지나 경화제를 처방하면 추가로 화학반응을 유도시켜 셀프본딩성을 갖는 바니쉬의 기능이 가능하다.

[0084] 이하에서는, 본 발명의 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬 소재 및 이의 제조방법에 따른 실시예를 기술해 보고자 한다.

실시예 1

- [0085] 폴리실록산을 포함하는 고유연성 PAI(Mw: 6~7만) 합성
- [0086] trimellitic anhydride(이하, TMA) 400mmol (76.85g)과 4,4'-methylenebis(phenylisocyanate)(이하, MDI) 400mmol (100.10g)를 플라스크에 넣고 질소를 넣어 주면서 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP) 133.43g을 첨가하여 mechanical stirrer로 충분히 교반한다.
- [0087] 이후, 반응 플라스크의 온도를 50~60℃까지 높이고 TMA와 MDI가 모두 녹으면 80℃까지 승온한다.
- [0088] 그러면, CO₂ 배출로 인해 기포가 발생하면서 TMA의 산무수물 반응기와 먼저 반응이 진행되면서 dimer가 합성이 되고 승온하여 100~110℃에서 중합 후, 2mmol (3.72g)의 carbinol polydimethylsiloxane(CPDMS, n=20)와 NMP 46.46g 혼합액을 넣어 준다. 이때, CPDMS가 PAI 분자내부에 공중합되어 존재하게 된다. 반응은 CPDMS를 투입하여 균일한 PAI 상으로 5000~6000cp 점도까지 중합한다.
- [0089] 만들어진 변성 PAI에 6g의 methylethylketone oxime(이하, MEKO)와 NMP 17.04g에 녹인 용액을 넣어 준다. 이때 온도를 90~100℃ 낮춰 1~2시간 추가 반응 후 6000~7000cP이상 점도에서 종료시킨다.

실시예 2

- [0090] 셀프본딩용 가교형 유기산 펜던트 기능기를 가지는 공중합체(A-B'-A Triblock copolymer)의 제조
- [0091] 3.67g의 Dimethylolpropionic acid(이하, DMPA)을 1.61g의 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)에 녹인 고형분 34% 용액을 준비하고 이 용액을 고형분 34%의 2~3만 Da 크기의 PAI 200g에 넣은 후, PAI와 DMPA용액을 100℃로 승온하고 2시간 동안 유지한다.
- [0092] 이후, 반응기를 종료하여 90~100℃에서 MEKO 6g을 NMP에 녹여 전체 고형분 32%가 되게 투입하고 1시간 이상 교반하고 천천히 반응을 종료시킨다.

실시예 3

- [0093] 셀프본딩용 블로킹된 이소시아네이트 잠재성 경화제의 제조
- [0094] 11.12g NMP에 11.12g의 Isophorone diisocyanate(이하, IPDI)를 묽히고 5.56g NMP에 MEKO 5.56g을 묽힌다. 전자의 물질에 후자의 물질을 30℃에서 mechanical stirrer로 충분히 교반하면서 천천히 드롭하여 만든 혼합물질을 만든다.
- [0095] 6.71g NMP에 Trimethylolpropane(이하, TMP) 6.71g을 50℃ 고르게 녹인 후, 2시간 이내 상기 혼합물질을 반응시켜 Fourier-transform infrared spectroscopy(FT-IR)를 통해 반응종료 여부를 확인한다.

실시예 4

- [0096] 셀프본딩용 가교성 향상 및 잠재성 경화제 PAI 배합
- [0097] 실시예 2에 거론된 PAI 물질 10g에, 실시예 3에 거론된 경화제 0.64g을 배합, 이때 균일한 배합을 위해 전체 고형분이 27~32%가 될 정도의 혼합용매를 투입한다. 혼합용매는 dimethylformamide(DMF), dimethylacetamide(DMAc), Dimethyl sulfoxide(DMSO), cyclohexanone(CHON), 1-methoxypropan-2-ol(PGME), xylene 등을 사용하여 상용성 및 코팅성을 향상시킨다. 코팅도막의 건조온도는 120~160℃이며, 추가경화 온도는 160~200℃이다.
- [0098] 이렇게 혼합처방된 가교형 PAI/세라믹졸 나노융합 절연바니쉬의 배합처방별 추가경화반응을 통한 접착특성평가를 진행한 결과를 아래와 같이 표 4에 정리하였다.

표 4

실험 번호	Formulation				용해 상용성		셀프본딩 테스트	
	주절연 PAI(CPDMS)	변성 PAI(TMPG)	PKHH	첨가제 (다관능경화제)	용해성	코팅성	180°C	비고
1		저분자 PAI (Mw : 4,500)(90%)		다관능 첨가제 (10%)	○	○	◎	기계적 물성 저조
2	CPDMS(0.002M) 변성PAI(30%)	저분자 PAI (Mw : 4,500)(30%)	PKHH (30%)	다관능 첨가제 (10%)	○	○	○	접착력 저조
3		TMPG변성 PAI (65%)	PKHH (30%)	다관능 첨가제 (5%)	○	○	△	
4		TMPG변성 PAI (45%)	PKHH (50%)	다관능 첨가제 (5%)	△	X	○	양호
5		TMPG변성 PAI (10%)	PKHH (85%)	다관능 첨가제 (5%)	○	△	○	양호
6		TMPG변성 PAI (10%)	PKHH (80%)	다관능 첨가제 (10%)	○	△	◎	가장 우수
7		실리콘/TMPG변성 PAI(10%)	PKHH (80%)	다관능 첨가제 (10%)	○	△	X	접착력 저하

[0099]

[0100] 이에 따라 본 발명을 통하여 각형의 금속도체에 절연 코팅되어 접착성, 전기절연성, 열전도성, 윤활성 및 유연성 등의 특성을 만족시키는 하이브리드 절연마니쉬 소재로 코팅된 각형 코일을 제조할 수 있다.

[0101] 이처럼 본 발명에 따른 각형 코일은 세션이라 하여도 고집적 와인딩이 가능하고 와인딩 이후에 함침공정이 필요하지 않으며, 절연소재의 열확산성, 서지내구성 및 절연신뢰성이 우수하여 전력기기의 제조에 활용 가능하다.

[0103] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.

[0104] 따라서 본 발명에 개시된 실시예는 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라, 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것도 아니다.

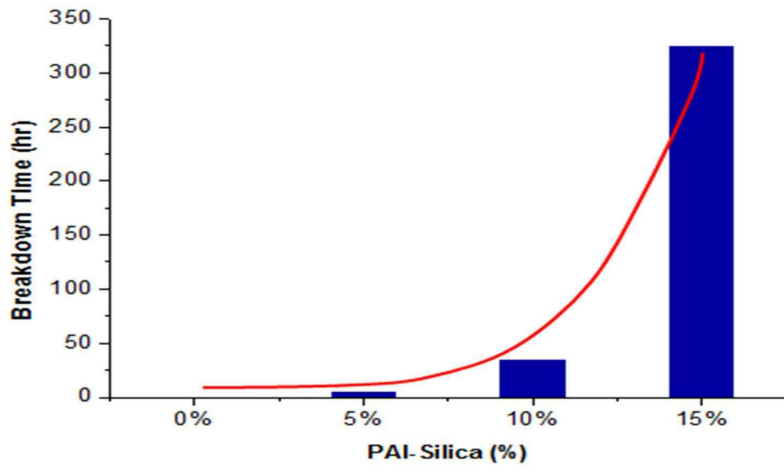
[0105] 본 발명의 보호 범위는 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

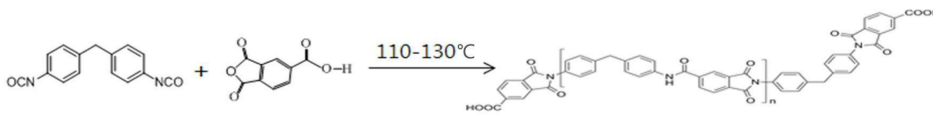
- [0106] 10: 금속도체
- 20: 프라이머층
- 30: 주절연층
- 40: 탑코팅층

도면

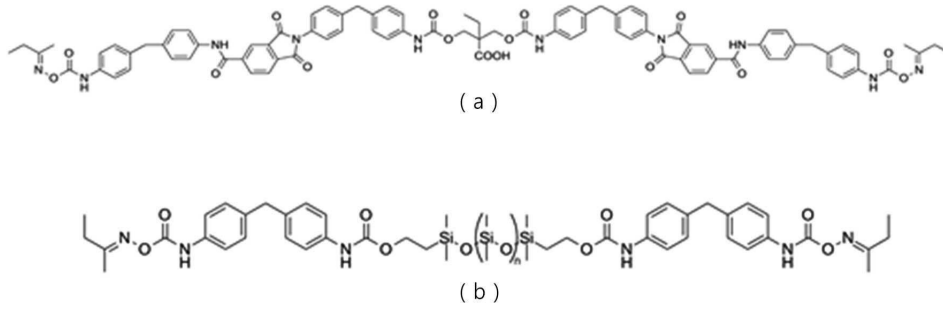
도면1



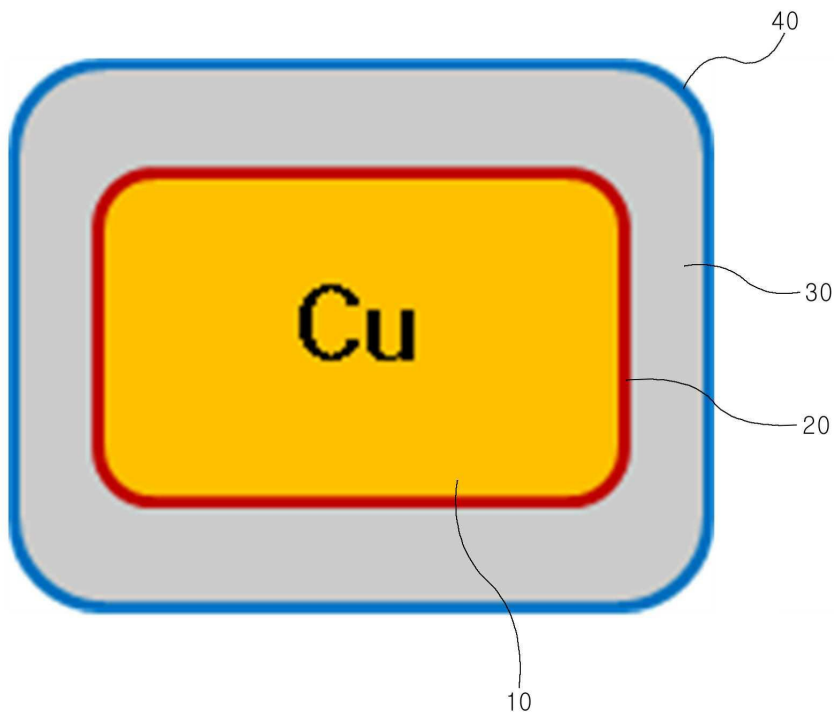
도면2



도면3



도면4



도면5

