



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월13일
(11) 등록번호 10-2110215
(24) 등록일자 2020년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21H 23/22 (2006.01) D21B 1/32 (2006.01)
D21H 13/26 (2006.01) D21H 23/56 (2006.01)
H01B 3/52 (2006.01)

(52) CPC특허분류
D21H 23/22 (2013.01)
D21B 1/32 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7008833
(22) 출원일자(국제) 2013년12월19일
심사청구일자 2018년09월11일

(85) 번역문제출일자 2015년04월06일
(65) 공개번호 10-2015-0103652
(43) 공개일자 2015년09월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/084114
(87) 국제공개번호 WO 2014/109203
국제공개일자 2014년07월17일

(30) 우선권주장
JP-P-2013-001706 2013년01월09일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
JP2009277653 A
JP2012180619 A
JP평성07243189 A
JP2004047914 A

(73) 특허권자
듀폰 테이진 어드밴스드 페이퍼 가부시끼가이샤
일본 100-6111 도쿄도 지요다꾸 나가따쵸 2쵸메 11방 1고

(72) 발명자
나루세, 신지
일본 1006111 도쿄도 지요다꾸 나가따쵸 2쵸메 11방 1고 듀폰 테이진 어드밴스드 페이퍼 가부시끼가이샤 내
후지모리, 다쯔시
일본 1006111 도쿄도 지요다꾸 나가따쵸 2쵸메 11방 1고 듀폰 테이진 어드밴스드 페이퍼 가부시끼가이샤 내
곤도, 지히로
일본 1006111 도쿄도 지요다꾸 나가따쵸 2쵸메 11방 1고 듀폰 테이진 어드밴스드 페이퍼 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이동재

(54) 발명의 명칭 초지용 원료의 제조 방법, 얻어진 초지용 원료, 및 그 원료를 사용한 내열성 전기 절연 시트 재료

(57) 요약

본 발명은 방향족 폴리아미드로 형성되는 파이버리드, 단섬유 또는 이들의 혼합물로 형성되고, 캘린더 가공을 거쳐서 제조된 아라미드지를, 고압 분사 처리하여 아라미드지의 구성 재료로 해쇄하는 것을 포함하는 초지용 원료의 제조 방법에 관한 것이다. 이 제조 방법에 의하면, 캘린더 가공된 아라미드지를, 약액 등을 사용하지 않고, 초지용 원료로서 재이용 가능한 초지용 원료를 제조할 수 있다.

(52) CPC특허분류

D21H 13/26 (2013.01)

D21H 23/56 (2013.01)

H01B 3/52 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

방향족 폴리아미드로 형성되는 파이버리드, 단섬유, 또는 이들의 혼합물로 형성되고, 캘린더 가공을 거쳐서 제조된 아라미드지를, 고압 분사 처리하여 아라미드지의 구성 재료로 해쇄하는 것을 포함하며, 고압 분사 처리가, 상기 캘린더 가공된 아라미드지를 수중에 침지하고, 물과 함께 노즐로부터 분사 압력 70 내지 300MPa로 고압 분사하여, 충돌용 경질체에 충돌시키거나 또는 분사 압력 70 내지 300MPa로 고압 분사된 상기 캘린더 가공된 아라미드지끼리를 충돌시킴으로써, 상기 캘린더 가공된 아라미드지를 해쇄하여 아라미드 파이버리드와 아라미드 단섬유의 형상에 접근시키는 처리인 것을 특징으로 하는 초지용 원료의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 고압 분사 처리에 의해 해쇄된 아라미드지의 체적 평균 입도 분포에 있어서 10 μ m 이상 100 μ m 미만의 범위에 입경 피크를 발생시키는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 고압 분사 처리 전에 아라미드지를 분쇄하고, 얻어진 분쇄 아라미드지의 체적 평균 입도 분포에 있어서 10 μ m 이상 100 μ m 미만의 범위와 100 μ m 이상 1000 μ m 미만의 범위에 각각 입경 피크가 있고, 그 분쇄 아라미드지에 고압 분사 처리한 후의 각각의 입경 피크에 있어서의 빈도가 10 μ m 이상 100 μ m 미만의 범위에서는 증가하고, 100 μ m 이상 1000 μ m 미만의 범위에서는 감소하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 고압 분사 처리 전의 아라미드지를 구성하는 재료에 대하여 고압 분사 처리 후의 해쇄된 아라미드지를 구성하는 재료의 길이 평균 섬유 길이의 유지율이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 초지용 원료.

청구항 6

제5항에 기재된 초지용 원료를 함유하는 것을 특징으로 하는 내열성 전기 절연 시트 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 캘린더 가공된 아라미드지의 리사이클 방법, 및 내열성 전기 절연 시트 재료에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 소각 또는 폐기 처분되고 있는 캘린더 가공된 아라미드지의 재이용을, 약액 등을 사용하지 않고 가능하게 하는 캘린더 가공된 아라미드지의 리사이클 방법, 및 내열성 전기 절연 시트 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 개선된 강도 및/또는 열 안정성을 종이에 부여할 수 있는 고성능 재료로 제조된 종이 개발되어 왔다. 예를 들어, 아라미드지는, 방향족 폴리아미드를 포함하는 합성지이며, 그의 우수한 내열성, 내연성, 전기 절연성, 강인성 및 가요성에 의해, 전기 절연 재료 및 항공기 하나킴용 베이스로서 사용되어 왔다. 이들 재료 중, 듀폰(DuPont)(미국)의 노멕스(Nomex)(등록 상표) 섬유를 포함하여 이루어지는 종이는, 폴리(메타페닐렌이소프탈아미드) 플록과 파이버리드를 수중에서 혼합하고, 다음으로 혼합한 슬러리를 초지한 후, 캘린더 가공함으로써 제조되고 있다. 이 종이는, 고온에서도, 여전히 높은 강도 및 강인성을 가짐과 함께 우수한 전기 절연성을 갖는 것이 알려져 있다.

[0003] 아라미드지의 단재나 파손재 등은, 캘린더 가공에 의한 고온 고압 처리가 실시되어 있기 때문에, 물만으로는 전혀 해섬(解纖)하지 않으므로, 소각 또는 폐기 처분이 이루어지고 있다. 또한, 유기 용제에 용해 후, 다시, 버

진의 원료와 마찬가지로 초지 원료인 폴록이나 파이브리드, 펄프 등으로 성형하는 케미컬 리사이클이 실시되고 있는데, 이 방법은, 환경적인 배려가 필요하고, 또한, 비용이 높아지는 경향이 있다.

[0004] 또한, 캘린더 가공에 의한 고온 고압 처리가 실시되어 있지 않은, 건조된 아라미드지 또는 아라미드 보드의 리사이클에 대해서는, 특허문헌 1이나 2에 그 처리 방법이 기재되어 있다. 그러나, 실제의 아라미드지는 캘린더 가공되어서 사용되는 경우가 대부분이기 때문에, 이들 방법은 실용적이라고는 말하기 어렵다.

[0005] 또한, 특허문헌 3에는, 아라미드지를 분쇄한 아라미드 종이 펄프를 사용하고, 비아라미드계 섬유와 90/10 내지 10/90 질량비로 혼합 초지하여 시트상으로 하여 다공성 아라미드 성형물을 제조하는 것이 기재되어 있는데, 이 성형물은, 다공성이기 때문에, 전기 절연성이 불충분하다고 생각된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평4-228696호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2003-290676호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평7-243189호 공보

발명의 내용

[0007] 본 발명은 캘린더 가공된 아라미드지를, 약액 등을 사용하지 않고, 초지용 원료로서 재이용 가능한 초지용 원료로 해쇄하는 초지용 원료의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명은 또한, 캘린더 가공된 아라미드지로부터 제조되는 초지용 원료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명은 또한, 상기 초지용 원료를 사용한 내열성 전기 절연 시트 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명은 캘린더 가공을 거쳐서 제조된 특정한 아라미드지를 고압 분사 처리하여 해쇄하면, 우수한 특성으로 리사이클 가능한 초지용 원료가 얻어진다는 지견에 의해 이루어진 것이다.

[0011] 즉, 본 발명은 방향족 폴리아미드로 형성되는 파이브리드, 단섬유 또는 이들의 혼합물로 형성되고, 캘린더 가공을 거쳐서 제조된 아라미드지를, 고압 분사 처리하여 해쇄하는 것을 특징으로 하는 초지용 원료의 제조 방법을 제공한다.

[0012] 본 발명은 또한, 상기 제조 방법에 의해 제조된 초지용 원료를 제공한다.

[0013] 본 발명은 또한, 상기 초지용 원료를 함유하는 것을 특징으로 하는 내열성 전기 절연 시트 재료를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] (아라미드)

[0015] 본 발명에 있어서, 아라미드란, 아미드 결합의 60% 이상이 방향환에 직접 결합한 선상 고분자 화합물(방향족 폴리아미드)을 의미한다. 이러한 아라미드로서는, 예를 들어 폴리메타페닐렌이소프탈아미드 및 그의 공중합체, 폴리파라페닐렌테레프탈아미드 및 그의 공중합체, 폴리(파라페닐렌)-코폴리(3,4디페닐에테르)테레프탈 아미드 등을 들 수 있다. 이 아라미드는, 예를 들어 이소프탈산염화물 및 메타페닐렌디아민을 사용한 종래 기지의 계면 중합법, 용액 중합법 등에 의해 공업적으로 제조되고 있어, 시판품으로서 입수할 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 이 아라미드 중에서, 폴리메타페닐렌이소프탈아미드가, 양호한 성형 가공성, 열 접착성, 난연성, 내열성 등의 특성을 구비하고 있는 점에서 바람직하게 사용된다.

[0016] (아라미드 파이브리드)

[0017] 본 발명에 있어서, 아라미드 파이브리드란, 초지성을 갖는 필름상의 아라미드 입자이며, 아라미드 펄프라고도 불린다(일본 특허 공고 소35-11851호 공보, 일본 특허 공고 소37-5732호 공보 등 참조).

[0018] 아라미드 파이브리드는, 통상의 목재 펄프와 마찬가지로, 이해(離解), 고해(叩解) 처리를 실시하여 초지 원료로서 사용하는 것이 널리 알려져 있고, 초지에 적합한 품질을 유지하는 목적에서 소위 고해 처리를 실시할 수 있

다. 이 고해 처리는, 디스크 리파이너, 비터, 기타의 기계적 절단 작용을 하는 초지 원료 처리 기기에 의해 실시할 수 있다. 이 조작에 있어서, 파이버리드의 형태 변화는, 일본 공업 규격 P8121에 규정된 여수도 시험 방법(프리네스)으로 모니터할 수 있다. 본 발명에 있어서, 고해 처리를 실시한 후의 아라미드 파이버리드의 여수도는, 10cm^3 내지 300cm^3 (캐나디안 프리네스)의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 이 범위보다 큰 여수도의 파이버리드에서는, 그것으로부터 성형되는 다열성 전기 절연 시트 재료의 강도가 저하될 가능성이 있다. 한편, 10cm^3 보다도 작은 여수도를 얻고자 하면, 투입하는 기계 동력의 이용 효율이 작아지고, 또한, 단위 시간당의 처리량이 적어지는 경우가 많고, 또한, 파이버리드의 미세화가 너무 진행하기 때문에 소위 결합제 기능의 저하를 초래하기 쉽다. 따라서, 이렇게 10cm^3 보다도 작은 여수도를 얻고자 해도, 현저한 이점이 보이지 않는다.

[0019] (아라미드 단섬유)

[0020] 아라미드 단섬유는, 아라미드를 재료로 하는 섬유를 절단한 것이며, 그러한 섬유로서는, 예를 들어 데이진(주)의 「데이진 커넥스(등록 상표)」, 듀폰사의 「노맥스(등록 상표)」 등의 상품명으로 입수할 수 있는 것을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0021] 아라미드 단섬유의 길이는, 일반적으로 1mm 이상 50mm 미만, 바람직하게는 2 내지 10mm의 범위 내로부터 선택할 수 있다. 단섬유의 길이가 1mm보다도 작으면, 시트 재료의 역학 특성이 저하되고, 한편, 50mm 이상의 것은, 습식법에서의 아라미드지의 제조 시에 「얽힘」, 「결속」 등이 발생하기 쉬워 결함의 원인이 되기 쉽다.

[0022] (아라미드지)

[0023] 본 발명에 있어서, 아라미드지란, 상기한 아라미드 파이버리드, 아라미드 단섬유, 또는 이들의 혼합물로 주로 구성되는 시트상물로서, 일반적으로 $20\mu\text{m}$ 내지 $1000\mu\text{m}$ 의 범위 내의 두께를 갖고 있다. 또한, 아라미드지는, 일반적으로 $10\text{g}/\text{m}^2$ 내지 $1000\text{g}/\text{m}^2$ 의 범위 내의 평량을 갖고 있다.

[0024] 아라미드지는, 일반적으로, 전술한 아라미드 파이버리드와 아라미드 단섬유를 혼합한 후 시트화하는 방법에 의해 제조된다. 구체적으로는, 예를 들어 상기 아라미드 파이버리드 및 아라미드 단섬유를 건식 블렌드한 후에, 기류를 이용하여 시트를 형성하는 방법, 아라미드 파이버리드 및 아라미드 단섬유를 액체 매체 중에서 분산 혼합한 후, 액체 투과성의 지지체, 예를 들어 망 또는 벨트 상에 토출하여 시트화하고, 액체를 제거하여 건조하는 방법 등을 적용할 수 있는데, 이들 중에서도 물을 매체로서 사용하는, 소위 습식 초조법이 바람직하게 선택된다. 여기서, 아라미드 파이버리드와 아라미드 단섬유의 혼합 비율은 임의로 할 수 있지만, 아라미드 파이버리드/아라미드 단섬유의 비율(질량비)을 1/9 내지 9/1로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2/8 내지 8/2로 하는 것이 좋다.

[0025] 습식 초조법에서는, 적어도 아라미드 파이버리드, 아라미드 단섬유를 함유하는 단일 또는 혼합물의 수성 슬러리를, 초지기에 송액하여 분산한 후, 탈수, 착수(搾水) 및 건조 조작함으로써, 시트로서 권취하는 방법이 일반적이다. 초지기로서는 장망 초지기, 원망 초지기, 경사형 초지기 및 이들을 조합한 콤비네이션 초지기 등이 이용된다. 콤비네이션 초지기에서의 제조의 경우, 배합 비율이 서로 다른 슬러리를 시트 성형하여 합일함으로써 복수의 지층(紙層)을 포함하는 복합체 시트를 얻을 수 있다. 초조 시에 필요에 따라 분산성 향상제, 소포제, 지력 증강제 등의 첨가제가 사용된다.

[0026] (캘린더 가공)

[0027] 상기와 같이 하여 얻어진 아라미드지는, 한 쌍의 롤 사이에서 고온 고압으로 열압함으로써, 밀도, 결정화도, 내열성, 치수 안정성 외에 기계 강도를 향상시키는 것이 알려져 있다. 열압의 조건은, 예를 들어 금속제 롤 사용의 경우, 온도 100 내지 350°C , 선압 50 내지 $400\text{kg}/\text{cm}$ 의 범위 내를 예시할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 열압 시에 복수의 아라미드지를 적층할 수도 있다. 상기의 열압 가공을 임의의 순으로 복수회 행할 수도 있다.

[0028] (고압 분사 처리)

[0029] 본 발명에 있어서 고압 분사 처리란, 상기 캘린더 가공된 아라미드지를 수중에 침지하고, 물과 함께 노즐로부터 고압 분사하여, 충돌용 경질체에 충돌시키거나 또는 고압 분사된 상기 캘린더 가공된 아라미드지끼리를 충돌시킴으로써, 상기 캘린더 가공된 아라미드지를 해쇄하여 아라미드 파이버리드와 아라미드 단섬유의 형상에 접근하는 처리를 말한다.

- [0030] 그러한 처리가 가능한 장치로서는 고압 호모게나이저가 바람직하게 사용되지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 여기서, 충돌용 경질체의 형상으로서는, 불 형상, 평판 형상 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 고압 분사하는 노즐의 직경으로서는, 0.1 내지 0.9mm가 바람직한데 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 또한, 고압 분사할 때의 상기 캐린더 가공된 아라미드지는 미리 분쇄기 등에 의해 길이 가중 평균 섬유 길이로 노즐 직경의 3배 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2배 이하, 가장 바람직하게는 1.5배 이하의 사이즈까지 분쇄하는 것이 좋다. 1.5배 이하로 하면, 상기 캐린더 가공된 아라미드지의 노즐 막힘을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0033] 상기의 캐린더 가공된 아라미드지를 분쇄하는 방법으로서는, 건식법, 습식법 또는 양쪽의 수단으로 분쇄하여 미립자화하는 방법이 바람직하다. 건식법이란, 슈레더, 크러셔, 니더 등을 사용하여, 실질적으로 수분을 개재시키지 않고 아라미드지에 충격을 부여하여 미립자로 분해하는 방법이다. 또한, 습식법이란, 물 매체 중에서 아라미드지에 충격을 부여하여 입도를 작게 하는 방법이다. 그러한 습식 분쇄를 효율적으로 실시하는 설비로서는, 고속 이해기, 리파이너, 비터 등을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 고압 분사 처리의 조건으로서, 분사 압력은 70 내지 300MPa의 범위가 바람직하다. 분사 속도는 300 내지 900m/s의 범위가 바람직하다.
- [0035] 또한, 수중에 침지할 때의 상기 캐린더 가공된 아라미드지의 농도는 0.1 내지 10wt%가 바람직하다. 수중에 침지하는 때에 필요에 따라 분산성 향상제, 소포제 등의 첨가제를 사용할 수 있다.
- [0036] 고압 분사 처리는, 필요에 따라 복수회 반복하는 것도 가능하지만, 과도하게 횟수가 많으면 고비용이 되고, 또한, 아라미드 단섬유의 부분의 절단이 진행하여, 초지 원료로서의 단섬유 형상을 유지하지 못하게 되기 때문에 바람직하지 않다. 그 의미에서 고압 분사 처리 전후의 상기 캐린더 가공된 아라미드지의 길이 가중 평균 섬유 길이의 유지율은 80% 이상이 바람직하다.
- [0037] (체적 평균 입도 분포, 입경 피크)
- [0038] 본 발명에 있어서 체적 평균 입도 분포란, 입자의 분포를 체적 기준으로 측정한 분포이다. 또한, 체적 평균 입경이란, 입경을 체적 기준으로 측정한 입경이다. 또한, 입경 피크란, 체적 평균 입도 분포의 피크이다. 또한, 본 발명의 초지용 원료는, 섬유 형상, 입자 형상 또는 부정 형상 등의 입체 형상을 갖고 있기 때문에, 입경 피크를 사용하여 초지용 원료의 크기, 형상을 특정하였다.
- [0039] 또한, 체적 평균 입도 분포에 있어서 10 μ m 이상 100 μ m 미만의 범위의 입경 피크는 주로 분리한 아라미드 단섬유의 상대적인 양을 나타내고 있다고 생각되고, 고압 분사 처리 후에 상기 입경 피크가 발생한다는 것은 아라미드 단섬유가 발생하고 있다고 생각된다.
- [0040] 따라서, 본 발명에서는, 고압 분사 처리 후에 아라미드지의 체적 평균 입도 분포에 있어서 10 μ m 이상 100 μ m 미만의 범위에 입경 피크를 발생시키도록 고압 분사 처리를 행하는 것이 바람직하고, 단섬유로서의 얽힘이 발생하기 쉽고, 내열성 전기 절연 시트 재료의 강도가 향상된다.
- [0041] 더욱 바람직하게는 고압 분사 처리 전에 아라미드지를 분쇄하고, 고압 분사 처리 전의 아라미드지의 체적 평균 입도 분포에 있어서 10 μ m 이상 100 μ m 미만의 범위와 100 μ m 이상 1000 μ m 미만의 범위에 각각 입경 피크가 있고, 고압 분사 처리 후의 각각의 입경 피크에 있어서의 빈도가 10 μ m 이상 100 μ m 미만의 범위에서는 증가하고, 100 μ m 이상 1000 μ m 미만의 범위에서는 감소하도록 고압 분사 처리를 행하는 것이 좋다.
- [0042] 상기의 캐린더 가공된 아라미드지의 체적 평균 입도 분포에 있어서 10 μ m 이상 100 μ m 미만의 범위의 입경 피크는 주로 분리한 아라미드 단섬유의 상대적인 양을 나타내고, 100 μ m 이상 1000 μ m 미만의 범위의 입경 피크는 주로 분리하고 있지 않은 아라미드 단섬유와 아라미드 파이버리드의 혼합물의 상대적인 양을 나타내고 있다고 생각되고, 고압 분사 처리 후에 전자의 입경 피크의 빈도가 증가하고, 후자의 입경 피크의 빈도가 감소한다는 것은 아라미드 단섬유의 양이 상대적으로 증가하고, 분리되어 있지 않은 아라미드 단섬유와 아라미드 파이버리드의 혼합물 양이 상대적으로 감소되어 있다고 생각된다.
- [0043] 이에 의해, 단섬유로서의 얽힘이 발생하기 쉽고, 내열성 전기 절연 시트 재료의 강도가 향상될뿐만 아니라, 내열성 전기 절연 시트 재료의 두께 불균일도 저감된다.
- [0044] (내열성 전기 절연 시트 재료)

- [0045] 본 발명의 내열성 전기 절연 시트 재료란, 상기한 초지용 원료를 함유하는 시트상물이며, 일반적으로 20 μ m 내지 5mm의 범위 내의 두께를 갖고 있다. 또한, 내열성 전기 절연 시트 재료는, 일반적으로 10g/m² 내지 5000g/m², 바람직하게는 10g/m² 내지 200g/m²의 범위 내의 평량을 갖고 있다.
- [0046] 내열성 전기 절연 시트 재료에 있어서의 상기한 초지용 원료의 함유량은 원하는 전기 절연성을 달성하는 것이라면 특별히 제한은 없지만, 내열성 전기 절연 시트 재료의 제조 중에 있어서의 공정 강도를 유지하기 위하여 5 내지 80질량%가 바람직하고, 또한 충분한 전기 절연성을 얻기 위하여 15 내지 80질량%가 바람직하고, 또한 충분한 강도를 발현하기 위해서는 30 내지 80질량%가 특히 바람직하다. 잔량부는, 새로운 아라미드 파이버리드, 또는 이것과 아라미드 단섬유를 병용하는 것이 좋지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 내열성 전기 절연 시트 재료는, 일반적으로 전술한 초지용 원료와 아라미드 파이버리드 등을 혼합한 후 시트화하는 방법에 의해 제조된다.
- [0048] 시트 제조에 있어서는, 예를 들어 상기한 초지용 원료와 아라미드 파이버리드를 건식 블렌드한 후에, 기류를 이용하여 시트를 형성하는 방법, 상기 초지용 원료 및 아라미드 파이버리드를 액체 매체 중에서 분산 혼합한 후, 액체 투과성의 지지체, 예를 들어 망 또는 벨트 상에 토출하여 시트화하고, 액체를 제거하여 건조하는 방법을 적용할 수 있는데, 이들 중에서도 물을 매체로서 사용하는, 소위 습식 초조법이 바람직하게 선택된다.
- [0049] 습식 초조법에서는, 적어도 상기한 초지용 원료, 아라미드 파이버리드를 함유하는 단일 또는 혼합물의 수성 슬러리를, 초지기에 송액하여 분산한 후, 탈수, 착수 및 건조 조작함으로써, 시트로서 권취하는 방법이 일반적이다. 초지기로서는 장망 초지기, 원망 초지기, 경사형 초지기 및 이들을 조합한 콤비네이션 초지기 등이 이용된다. 콤비네이션 초지기에서의 제조의 경우, 배합 비율이 서로 다른 슬러리를 시트 성형하여 합일함으로써 복수의 지층을 포함하는 복합체 시트를 얻을 수 있다. 초조 시에 필요에 따라 분산성 향상제, 소포제, 지력 증강제 등의 첨가제가 사용된다.
- [0050] 또한 이것 이외에 기타의 섬유상 성분(예를 들어 아라미드 섬유, 폴리페닐렌술피드 섬유, 폴리에테르에테르케톤 섬유, 셀룰로오스계 섬유, PVA계 섬유, 폴리에스테르 섬유, 아릴레이트 섬유, 액정 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌나프탈레이트 섬유 등의 유기 섬유, 유리 섬유, 암면, 아스베스트, 보론 섬유 등의 무기 섬유 유리 섬유)을 첨가할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 내열성 전기 절연 시트 재료에 있어서, 아라미드 파이버리드는, 결합체로서 우수한 특성을 갖고 있기 때문에 미립자 및 기타의 첨가 성분을 효율적으로 보충할 수 있고, 본 발명의 내열성 전기 절연 시트 재료 제조에 있어서 원료 수율이 양호해짐과 동시에 시트 내에서 층상으로 겹쳐서, 관통 구멍을 감소시키는 것이 가능해서, 전기 절연성이 향상된다.
- [0052] 이와 같이 하여 얻어진 내열성 전기 절연 시트 재료는, 한 쌍의 평판 사이 또는 금속제 롤 사이에서 고온 고압으로 열압함으로써 밀도, 기계 강도를 향상시킬 수 있다. 열압의 조건은, 예를 들어 금속제 롤 사용의 경우, 온도 100 내지 350 $^{\circ}$ C, 선압 50 내지 400kg/cm를 예시할 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 가열 조작을 가하지 않고 상온에서 간단히 프레스만을 행할 수도 있다. 열압 시에 복수의 내열성 전기 절연 시트 재료를 적층할 수도 있다. 상기의 열압 가공을 임의의 순서로 복수회 행할 수도 있다.
- [0053] 이하, 본 발명에 대하여 실시예를 들어서 설명한다. 또한, 이들 실시예는, 본 발명의 내용을 예를 들어서 설명하기 위한 것이고, 본 발명의 내용을 전혀 한정하는 것이 아니다.
- [0054] 실시예
- [0055] (측정 방법)
- [0056] (1) 입도 분포의 측정
- [0057] 광산란식의 입도 분포 측정기(호리바 세이사꾸쇼제, 레이저 회절/산란식 입도 분포 장치 LA-910)에 의해 입도 분포를 측정하였다.
- [0058] (2) 길이 가중 평균 섬유 길이
- [0059] 읍 테스테 이큅먼트(Op Test Equipment)사 제조의 섬유 품질 분석기(Fiber Quality Analyzer)를 사용하여, 약 4000개의 미립자에 관한 길이 가중 평균 섬유 길이를 측정하였다.

- [0060] (3) 평량, 두께의 측정
- [0061] JIS C2300-2에 준하여 실시하였다.
- [0062] 두께 불균일에 대해서는 연속한 40점의 두께를 측정하고, 그 표준 편차를 두께 불균일로 하였다.
- [0063] (4) 밀도의 계산
- [0064] 평량 ÷ 두께로 계산하였다.
- [0065] (5) 인장 강도의 측정
- [0066] 텐실론 인장 시험기를 폭 15mm, 척 간격 50mm, 인장 속도 50mm/분으로 실시하였다.
- [0067] (6) 투기도
- [0068] JIS P8117에 규정된 걸리 투기도 측정기를 사용하여, 외경 28.6mm의 원공을 갖는 체결관에 의해 가압된 시트 시료(면적 642mm²)을 100cc(0.1dm³)의 공기가 통과하는 시간(초)을 측정하였다.
- [0069] (원료 조성 1)
- [0070] 일본 특허 공개 소52-15621호 공보에 기재된 스테이터와 로터의 조합으로 구성되는 펄프 입자의 제조 장치(습식 침전기)를 사용하여, 폴리메타페닐렌이소프탈아미드의 파이브리드를 제조하였다. 이것을, 이해기, 고해기로 처리하여 길이 가중 평균 섬유 길이를 0.9mm로 조절했다(아라미드 파이브리드의 여수도: 100ml(카나디안 프리네스)).
- [0071] 한편, 듀퐁사 제조의 메타 아라미드 섬유(노멕스(등록 상표), 단사 섬유 2디닐)을 길이 6mm로 절단(이하 「아라미드 단섬유」라고 기재)하였다.
- [0072] (캘린더 가공된 아라미드지의 제조)
- [0073] 제조한 아라미드 파이브리드와 아라미드 단섬유를 제각기 수중에서 분산하여 슬러리를 제작하였다. 이 슬러리를, 파이브리드와 아라미드 단섬유가 1/1의 배합 비율(질량비)이 되도록 혼합하고, 태피식 손초지기(단면적 625cm²)로 시트상물을 제작하였다. 계속해서, 이것을 금속제 캘린더 롤에 의해 온도 330℃, 선압 300kg/cm으로 열압 가공하여, 캘린더 가공된 아라미드지를 얻었다.
- [0074] (원료 조성 2)
- [0075] 상기 캘린더 가공된 아라미드지를 슈레더로 분쇄하고, 개공 직경 1mm의 체를 통과한 것(이하 Φ1 아라미드지)을 준비했다(길이 가중 평균 섬유 길이로 노즐 직경의 약 80%).
- [0076] 상기 Φ1 아라미드지 8질량부를 물 92질량부의 비율로 혼합하고, 고압 호모게나이저(스기노 머신사 제조의 스타 버스트 100 HJP-25080: 노즐 직경 0.5mm)로, 표 1에 나타내는 조건으로 고압 분사 처리하여, 충돌용 경질체(세라믹)에 충돌시켜서 해쇄하여, 초지용 원료로 하였다.
- [0077] (실시예 1 내지 3, 대조예)
- [0078] (내열성 전기 절연 시트 재료의 제조)
- [0079] 제조한 Φ1 아라미드지, 제조한 초지용 원료, 제조한 아라미드 파이브리드를, 제각기 물에 분산하여 슬러리를 제작하였다. 이 슬러리를, 표 1에 나타내는 배합 비율(질량비)이 되게 혼합하고, 태피식 손초지기(단면적 625cm²)로 시트상물을 제작하였다. 계속해서, 이것을 금속제 캘린더 롤에 의해 온도 330℃, 선압 300kg/cm으로 열압 가공하여, 내열성 전기 절연 시트 재료를 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 내열성 전기 절연 시트 재료의 주요 특성값을 표 1에 나타내었다.

표 1

특성	단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	대조예
고압 분사 조건					
압력	MP a	200	160	100	—
입경 피크 1					
입경	μ m	47.5	47.5	45	40
빈도	%	1.5	1.2	1.2	0.6
입경 피크 2					
입경	μ m	375	425	450	425
빈도	%	9.0	10.4	11.0	22.7
길이 가중 평균 섬유 길이	mm				
초지용 원료		0.42	0.40	0.41	
Φ1 아라미드지					0.41
유지율	%	102	98	100	
원료 조성	질량 %				
초지용 원료		70	70	70	
아라미드 파이버리드		30	30	30	30
Φ1 아라미드지					70
평량	g/m ²	49.5	50.3	50.5	49.5
두께	μ m	116	117	121	129
두께 불균일	μ m	6.1	8.9	11.4	9.9
밀도	g/cm ³	0.43	0.43	0.42	0.38
인장 강도	kgf/15mm	2.14	1.90	1.63	1.57
투기도	초	1794	1495	1018	8740
외관		변화없음	변화없음	변화없음	변화없음
(250℃10분)					

[0080]

[0081]

표 1의 결과로부터, 본 발명(실시예 1 내지 3)의 내열성 전기 절연 시트 재료는, 길이 가중 평균 섬유 길이가 고압 분사 처리 전(대조예)과 비교하여 유지되어 있고, 아라미드 단섬유 성분의 절단도 그다지 진행하고 있지 않은 것으로부터, 강도도 높고, 두께 불균일도 작고, 또한 250℃ 10분간의 처리에서도 외관에 변화가 보이지 않았으므로, 내열성 전기 절연 시트 재료로서 유용한 것을 알 수 있다. 또한, 각각의 입경 피크 1에 해당하는 길이 0.3 내지 0.4mm의 아라미드 단섬유에 상당하는 성분이 늘어나는 것에 의해, 투기도가 낮아져, 표면에 마이크로한 요철이 발생했다고 생각되어, 다른 시트, 수지 등과 맞닿 때의 접촉 면적이 넓어져, 특히 절연 필름, 절연 수지와 접합하는 라미네이트용의 내열성 전기 절연 시트 재료로서 유용하다.