(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0112584
(43) 공개일자 2010년10월19일

(51) Int. Cl.
C08L 67/06 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01) *H01B 3/30* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7015998
(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년12월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2010년07월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/087334
(87) 국제공개번호 WO 2009/085898
국제공개일자 2009년07월09일
(30) 우선권주장
61/008,473 2007년12월20일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007
(72) 발명자
보엠, 프랭크-레이너
독일 51519 오덴탈 클레이너 캠프 8
헤름, 마이클
독일 42553 벨베르트 슈베르트스트라세 33
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 양영환, 김영

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 권취 물품의 고정을 위한 조성물

(57) 요 약

권취 물품을 고정하기 위한 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로, A) 적어도 하나의 불포화 모노-, 다이- 또는 트라이카르복실산 및/또는 모노-, 다이- 또는 트라이카르복실산 기 함유 분자, 적어도 하나의 폴리올 및/또는, 불포화 폴리에스테르 이미드의 경우에는 5-원 환형 이미드 부분을 가진 적어도 하나의 이미드를 기재로 하는 적어도 하나의 α,β-불포화 폴리에스테르 및/또는 폴리에스테르 이미드 수지 0 내지 90 wt%, B) 성분 A) 및 C)와 반응하는 작용기를 가진 적어도 하나의 무기 및/또는 유기-무기 하이브리드 성분 0.1 내지 80 wt%, C) 성분 A) 및 B)와 반응하는 적어도 하나의 단량체성 및/또는 올리고머성 불포화 성분 2 내지 80 wt%, 및 D) 통상적인 첨가제 0 내지 15 wt%를 포함한다. 이 조성물은 우수한 접착성 및 열 안정성을 가지고서 우수한 열전달 특성 및 높은 수준의 전기 절연 특성을 제공한다.

(72) 발명자
구엘테킨, 마이클
독일 부페르탈
트랍프만, 바바라
독일 뒤셀도르프

특허청구의 범위

청구항 1

조성물의 총 중량을 기준으로,

A) 적어도 하나의 불포화 모노-, 다이- 또는 트라이카르복실산 및/또는 모노-, 다이- 또는 트라이카르복실산 기 함유 분자, 적어도 하나의 폴리올, 및/또는 불포화 폴리에스테르 이미드의 경우에는 5-원 환형 이미드 부분을 가진 적어도 하나의 이미드를 기재로 하는 적어도 하나의 α,β-불포화 폴리에스테르 및/또는 폴리에스테르 이미드 수지 0 내지 90 wt%,

B) 성분 A) 및 C)와 반응하는 작용기를 가진 적어도 하나의 무기 및/또는 유기-무기 하이브리드 성분 0.1 내지 80 wt%,

C) 성분 A) 및 B)와 반응하는 적어도 하나의 단량체성 및/또는 올리고머성 불포화 성분 2 내지 80 wt%, 및

D) 통상적인 첨가제 0 내지 15 wt%를 포함하는,

권취된 물품의 고정을 위한 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

조성물의 총 중량을 기준으로,

A) 적어도 하나의 불포화 모노-, 다이- 또는 트라이카르복실산 및/또는 모노-, 다이- 또는 트라이카르복실산 기 함유 분자, 적어도 하나의 폴리올, 및/또는 불포화 폴리에스테르 이미드의 경우에는 5-원 환형 이미드 부분을 가진 적어도 하나의 이미드를 기재로 하는 적어도 하나의 α,β-불포화 폴리에스테르 및/또는 폴리에스테르 이미드 수지 1 내지 60 wt%,

B) 성분 A) 및 C)와 반응하는 작용기를 가진 적어도 하나의 무기 및/또는 유기-무기 하이브리드 성분 0.1 내지 80 wt%,

C) 성분 A) 및 B)와 반응하는 적어도 하나의 단량체성 및/또는 올리고머성 불포화 성분 2 내지 80 wt%, 및

D) 통상적인 첨가제 0 내지 15 wt%를 포함하는 조성물.

청구항 3

제1항 및 제2항에 있어서, 성분 A)는 수평균 분자량이 400 내지 5000 g/mol 범위인 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항에 있어서, 성분 B)는 함침 수지 조성물의 경화시에 유기 성분 A) 및/또는 C)에 화학적으로 결합하여 무기/유기 구조를 형성할 수 있는 반응성 물질인 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제3항에 있어서, 성분 B)는 함침 수지 조성물의 경화시에 유기 성분 A) 및/또는 C)와 화학적으로 결합할 수 있는 반응성 기를 보유한 무기 중합체성 물질인 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제4항에 있어서, 성분 B)는 화학적 부분 -OH, -OR (여기서, R은 지방족, 지환족, 불포화 또는 방향족 유기 기임), -OC(O)R (여기서, R은 지방족, 지환족, 불포화 또는 방향족 유기 기임), $-NH_2$, NHR (여기서, R은 지방족, 지환족, 불포화 또는 방향족 유기 기임), -NRR' (여기서, R 및 R'은 지방족, 지환족, 불포화 또는 방향족 유기 기이며 동일할 수 있음), -N[C(O)R]R' (여기서, R 및 R'은 지방족, 지환족, 불포화 또는 방향족 유기 기이며 동일할 수 있음), -N[C(O)R][C(O)R'] (여기서, R 및 R'은 지방족, 지환족, 불포화 또는 방향족 유기 기이며 동일할 수 있음), -SH, -SR (여기서, R은 지방족, 지환족, 불포화 또는 방향족 유기 기임), -SC(O)R (여기서, R은 지방족, 지환족, 불포화 또는 방향족 유기 기임)의 일부인 적어도 하나의 탄소, 산소, 질소, 황 및/

또는 할로겐 원자에 화학적으로 결합된 적어도 하나의 금속, 준금속 및/또는 비금속의 화합물인 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 성분 B)는 적어도 하나의 하이드록실기, 알콕시기 및/또는 불포화기 보유 유기 부분에 결합된 적어도 하나의 규소, 티타늄 및/또는 지르코늄 원자의 화합물인 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제3항 및 제5항에 있어서, 성분 B)는 중합체를 형성 중인 탄소, 산소, 질소, 황 및/또는 할로겐 원자에 화학적으로 결합된 금속, 준금속 또는 비금속의 적어도 하나의 산화물인 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 성분 B)는 실리콘, 폴리(알콕시)실리케이트, 폴리(하이드록시)실리케이트, 폴리(알콕시)티타네이트, 폴리(하이드록시)티타네이트, 폴리(옥소)메탈레이트, 폴리(알콕시)티타네이트, 폴리(하이드록시)티타네이트, 폴리(알콕시)지르코네이트, 폴리(하이드록시)지르코네이트, 폴리(하이드록시)주석 및/또는 폴리(알콕시)주석 화합물로부터 선택되는 성분인 조성물.

청구항 10

(a) 제1항의 조성물을 적용하여 권취된 물품을 함침시키는 단계, 및

(b) 적용된 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는, 권취된 물품을 고정시키는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 권취된 물품이 전기 권선(electrical winding)인 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 매우 우수한 전기 절연성 및 열 전도성뿐만 아니라 권취 물품 내로의 우수한 함침 특성을 제공하는, 권취 물품, 특히 전기 장비 내의 전기 권선(winding)의 고정을 위한 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 기계적 강화 및 고정을 위하여, 전기 코일 및 권선, 특히 전기 장치 내의 자석 와이어의 권선과 같은 권취 물품을 (예를 들어, 액침(immersion), 침지(dipping), 트리클링(tricking) 또는 캐스팅(casting) 기술에 의해) 함침시킬 뿐만 아니라 고정자, 회전자 및 변압기와 같은 전기 장치의 캐스팅하기에 적합한 조성물에 불포화 중합체를 사용하는 것은 당업계에 잘 알려져 있다. 전형적으로 전기 절연, 진동에 대한 전기 권선의 안정화, 개선된 에이징(aging) 거동, 및 화학적 및 기계적 영향에 대한 보호를 제공하는 다양한 수지가 이들 응용을 위해 사용될 수 있다. 전기 장치의 크기 감소(downsizing)는 효율적인 모터를 위하여 더욱 더 중요한 주제이므로, 전체 전기 장치의 개선된 열 전도성은 이러한 방향에서 중요한 특성이 되며, 함침 조성물은 이를 위한 핵심 요소이다.

[0003] 절연 특성 및 열 전도성은, 예를 들어, 이산화티타늄, 실리카 및 알루미늄과 같은 무기 충전제를 이용하여 개선될 수 있다. 그러나, 그러한 충전제를 함유하는 함침 재료는 전형적으로 그리 매우 균질하지는 않다. 이것은 조성물의 보관 조건에 관하여 문제를 야기할 수 있으며, 부가적으로 전기 권선의 공동 내로의 침투의 실패뿐만 아니라 전기 장치의 작동 중 함침의 실패로 이어질 수 있다. 독일 특허 공개 DE-A 2638047호 및 국제특허 공개 WO 2007/045633호는 크기가 감소된 충전제 입자의 사용을 개시하지만, 균질성이 여전히 문제가 되고 있다. 또한, 수계 실리카 입자의 사용은 함침 시스템 내로의 물의 바람직하지 못한 혼입으로 이어지고/이어지거나 무기 충전제 입자는 점성을 상당히 증가시킬 수 있으며, 이는 우수한 함침 특성에 바람직하지 않다.

[0004] 와이어 에나멜 내의 무기 충전제는 전기 장치의 수명 증가를 야기함이 알려져 있으며, 예를 들어, 국제특허 공개 WO 00/54286호, 미국 특허 제4760296호를 참조한다. 국제특허 공개 WO 00/54286호는 기계적 응력 하에서 높은 기계적 및 절연 특성을 제공하는 반응성 입자를 포함하는, 전기 와이어를 위한 유기-무기 하이브리드 네트워

크 조성물을 개시한다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은 권취 물품의 고정을 위한 조성물을 제공하며,

[0006] 이 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로

[0007] A) 적어도 하나의 불포화 모노-, 다이- 또는 트라이카르복실산 및/또는 모노-, 다이- 또는 트라이카르복실산 기 함유 분자, 적어도 하나의 폴리올 및/또는, 불포화 폴리에스테르 이미드의 경우에는 5-원 환형 이미드 부분을 가진 적어도 하나의 이미드를 기재로 하는 적어도 하나의 α,β-불포화 폴리에스테르 및/또는 폴리에스테르 이미드 수지 0 내지 90 wt%,

[0008] B) 성분 A) 및 C)와 반응하는 작용기를 가진 적어도 하나의 무기 및/또는 유기-무기 하이브리드 성분 0.1 내지 80 wt%,

[0009] C) 성분 A) 및 B)와 반응하는 적어도 하나의 단량체성 및/또는 올리고머성 불포화 성분 2 내지 80 wt%, 및

[0010] D) 통상적인 첨가제 0 내지 15 wt%를 포함한다.

[0011] 본 발명의 조성물은 우수한 접착성 및 열 안정성을 가지고서 우수한 열전달 특성 및 높은 수준의 전기 절연 특성을 제공한다. 놀랍게도, 높은 수준의 무기 물질에서도 낮은 점도로 인한 우수한 함침 특성이 얻어질 수 있었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명의 특징과 이득은 하기의 상세한 설명을 읽음으로써 당업자에 의해 더 쉽게 이해될 것이다. 명확함을 위해 별개의 실시 형태들과 관련하여 상기 및 하기된 본 발명의 소정의 특징들이 조합되어 단일 실시 형태로 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간결성을 위하여 단일 실시 형태의 맥락에서 설명되는 본 발명의 다양한 특징들이 또한 별도로 또는 임의의 하위 조합으로 제공될 수 있다. 또한, 내용이 구체적으로 다르게 명시되지 않으면 단수의 언급은 또한 복수를 포함할 수 있다 (예를 들어, "a" 및 "an"은 하나, 또는 하나 이상을 가리킬 수 있다).

[0013] 수치 값의 기재된 범위 위아래의 약간의 변동이 그 범위 이내의 값과 실질적으로 동일한 결과를 달성하는 데 사용될 수 있다. 또한, 이들 범위의 개시는 최소값과 최대값 사이의 모든 값을 포함하는 연속적인 범위로서 의도된다.

[0014] 용어 "전형적인"은 "당업자에게 알려져 있다는 것"을 의미한다.

[0015] 본 명세서에서 명시된 모든 수 또는 중량 평균 몰 질량 데이타는 젤 투과 크로마토그래피 (GPC; 고정 상으로서 다이비닐벤젠-가교결합된 폴리스티렌, 액체 상으로서 테트라하이드로푸란, 폴리스티렌 표준물)에 의해 결정되거나 또는 결정될 것이다.

[0016] 용어 (메트)아크릴은 본 명세서에서 아크릴 및/또는 메타크릴을 지칭한다.

[0017] 본 발명에 따른 조성물은 경화 후 조성물의 무기 성분 및 유기 성분 간에 화학적 네트워크를 제공한다.

[0018] 본 발명에 따른 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로, 0 내지 90 wt%, 바람직하게는 1 내지 60 wt% 범위의 적어도 하나의 성분 A)의 폴리에스테르 및/또는 폴리에스테르 이미드 수지를 포함하며, 특히 바람직한 것은 15 내지 60 wt%이다. 성분 A)의 수지는 80 mg KOH/g 미만, 바람직하게는 60 mg KOH/g 미만의 하이드록실가, 70 mg KOH/g 미만, 바람직하게는 50 mgKOH/g 미만의 산가, 및 수지 A) 100 g당 0 내지 0.1 mol의 우레탄 기 농도를 가질 수 있다.

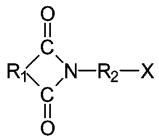
[0019] 성분 A)는

[0020] (a) 적어도 하나의 α,β-에틸렌계 불포화 다이카르복실산, 그 무수물 및/또는 α,β-에틸렌계 불포화 다이카르복실산의 에스테르, 및

[0021] (b) 분자당 하나 이상, 바람직하게는 2개, 3개 또는 4개의 하이드록실 작용기를 갖는 적어도 하나의 알코올, 및

[0022] (c) 폴리에스테르 이미드의 경우에는, 하기 화학식을 가진 적어도 하나의 이미드기 함유 물질:

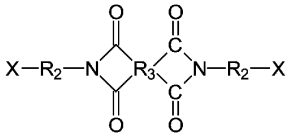
[0023] [화학식 1]



[0024]

[0025] (여기서, 카르보닐기는 1.2-위치에 있음), 또는

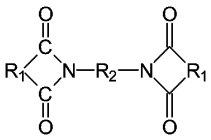
[0026] [화학식 2]



[0027]

[0028] (여기서, 4개의 카르보닐 기 중 적어도 2개는 1.2-위치에 있음), 또는

[0029] [화학식 3]



[0030]

[0031] (여기서, R_1은 적어도 하나의 반응성 카르복실 또는 하이드록실기 또는 C=C 이중 결합 또는 그 조합을 포함하는 지방족, 지환족 또는 방향족 부분이며,

[0032] R_2는 산소 또는 질소 원자를 또한 포함할 수 있는 2개 내지 30개의 탄소 원자를 가진 지방족, 방향족 또는 지환족 부분이며,

[0033] R_3은 지방족, 지환족 또는 방향족 부분이며,

[0034] X는 하이드록실 또는 카르복시 작용기임), 및

[0035] (d) 가능하게는, (a)와 상이한, 하나 이상의 모노, 다이- 또는 트라이카르복실산, 및

[0036] (e) 가능하게는, 하나 이상의 폴리에테르 폴리올 또는 중합체성 폴리올, 및

[0037] (f) 가능하게는, 하나 이상의 폴리아이소시아네이트의 반응에 의해 얻어질 수 있다.

[0038] 반응 성분 a) 내지 f)의 비는, 당업계에 알려진 바와 같이, 100 g의 성분 A)가 0.05 내지 0.50 mol의 성분 (a)로부터의 중합성 α,β-에틸렌계 불포화 기를 함유하며, 폴리에스테르 이미드의 경우에는 A) 내의 이미드 결합된 질소의 양이 A)를 기준으로 적어도 0.5 wt%, 바람직하게는 적어도 1.5 wt%가 되도록 하는 방식으로 선택된다. 성분 A)의 수평균 분자량은, 예를 들어 400 내지 5000 g/mol의 범위이다.

[0039] 전형적인 α,β-에틸렌계 불포화 다이카르복실산 (a)는, 예를 들어, 4 또는 5개의 탄소 원자를 가진 것들 또는 그들의 무수물 또는 에스테르이다. 예로는 말레산 무수물, 푸마르산, 시트라콘산 무수물 또는 메사콘산이 있다. 바람직하게는, 말레산 무수물이 사용된다.

[0040] (b)의 전형적인 알코올은, 예를 들어, 8(9)-하이드록시트라이사이클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데스-3-엔, 1,4-비스-하이드록시메틸 사이클로헥산, 2,2-비스-(4-하이드록시사이클로헥실)-프로판, 네오펜틸 글리콜 (NPG), 트라이메틸올 프로판 (TMP), 트리스(하이드록시에틸)아이소시아누레이트 (THEIC) 및 펜타에리트리톨과 같은, 2개 내지 18개의 탄소 원자를 가진 1작용성, 2작용성 또는 3작용성 알코올이다. 트라이올의 사용은 분지형 구조로 이어진다.

[0041] 전형적인 이미드기 함유 기재 (c)는 트라이카르복실산 또는 그들의 무수물, 예를 들어, 트라이멜리트산 무수물, 3,3',4-벤조페논 트라이카르복실산 무수물, 트라이카르발릴산 또는 불포화 지환족 또는 지방족 다이카르복실산 무수물, 예를 들어, 테트라하이드로프탈산 무수물, 엔도-메틸렌 테트라하이드로프탈산 무수물 또는 말레산 무수

물과 지방족, 지환족, 복소환식 또는 방향족 아미노알코올 또는 아미노카르복실산의 반응 생성물이다. 적절한 아미노알코올은, 예를 들어, 에탄올아민, 프로판올아민, 부탄올아민, 그들의 고급 상동체, 4-아미노사이클로헥산올, 4-아미노벤질 알코올 또는 방향족계 아미노-치환된 페닐 에테르 알코올이다. 적합한 아미노카르복실산은, 예를 들어, 아미노아세트산, 아미노프로피온산, 아미노카프론산 및 4-아미노벤조산이다.

[0042] 물질 (c)를 위한 추가 예는 테트라카르복실산 또는 그 무수물, 예를 들어, 파이로멜리트산 무수물, 벤조페논 테트라카르복실산 이무수물, 부탄 테트라카르복실산 이무수물, 사이클로펜탄 테트라카르복실산 이무수물과 지방족, 지환족, 복소환식 또는 방향족 아미노알코올 또는 아미노카르복실산의 반응 생성물, 및/또는 2 mol의 트라이카르복실산 또는 그 무수물, 예를 들어, 트라이멜리트산 무수물 또는 3,3',4-벤조페논 트라이카르복실산 무수물과 1 mol의 방향족 다이아민, 예를 들어, 4,4'-다이아미노 다이페닐메탄, 4,4'-다이아미노 다이페닐에테르 또는 지방족 및 지환족 다이아민, 예를 들어, 4,4'-다이아미노 다이사이클로헥실메탄, 에틸렌 다이아민, 프로필렌 다이아민 또는 지방족 에테르아민의 반응 생성물이다. 상기 언급된 다이아민 대신에 각각의 다이아이소시아네이트가 또한 사용될 수 있으며, 상기 언급된 무수물 대신에 각각의 카르복실산이 사용될 수 있다. 바람직한 이미드기 함유 물질 (c)는 테트라하이드로프탈산 무수물 또는 트라이멜리트산 무수물과 에탄올아민의 반응 생성물이다.

[0043] 전형적인 카르복실산 (d)는 포화 및/또는 불포화 지방족, 지환족 및/또는 방향족 모노-, 다이-, 트라이- 및/또는 테트라카르복실산, 무수물 및/또는 에스테르, 특히 알킬 사슬 내에 1 내지 4개의 탄소 원자를 가진 알킬 에스테르일 수 있다. 예로는 다이사이클로펜타다이엔 다이말레이네이트, 테트라하이드로프탈산 무수물, 엔도-메틸렌 테트라하이드로프탈산 무수물, 트라이멜리트산 무수물, 테레프탈산, 아이소프탈산, 테트라클로로프탈산, 헥사클로로프탈산, 아디프산, 글루타르산, 세바신산, 올리고머성 및/또는 중합체성 지방산이 있다.

[0044] (e)를 위한 전형적인 예에는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라하이드로 푸란, 2 내지 4개의 하이드록시기를 가진 다작용성 알코올 - 예를 들어, 글리세롤, 트라이메틸올 에탄, 트라이메틸올 프로판, 트라이에탄올아민 또는 펜타에리트리톨 - 또는 2 내지 4개의 하이드록실기를 가진 다작용성 페놀 - 예를 들어, 카테콜, 하이드로퀴논, 비스페놀 A 또는 비스페놀 F - 과 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드의 부가 반응 생성물이 있으며, 추가의 예는 라디칼 중합에 의해 얻어진 하이드록시작용성 단일중합체 또는 공중합체, 중량 평균 몰 질량이 400 내지 10000 g/mol인 하이드록시작용성 폴리카르보네이트 또는 하이드록시작용성 폴리에스테르이다.

[0045] 폴리아이소시아네이트 (f)는 바람직하게는 2개 이상의 아이소시아네이트기를 함유한 폴리아이소시아네이트, 예를 들어, 6 내지 18개의 탄소 원자를 가진 지방족, 지환족 또는 방향족 다이아이소시아네이트, 예를 들어, 1,6-헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 2,4'- 및 4,4'-다이사이클로헥실메탄 다이아이소시아네이트, 3-아이소시아나토메틸-3,5,5-트라이메틸 사이클로헥실아이소시아네이트, 2,2,3- 및 2,4,4-트라이메틸 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트, 사이클로헥사논 1,3- 및 1,4-다이아이소시아네이트, 2,4- 및 2,6-톨루일렌 다이아이소시아네이트, 2,4'- 및 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트, 폴리아이소시아네이트 - 폴리아이소시아네이트와 화학양론적 양 미만의 폴리올의 반응에 의해 얻어짐 -, 또는 상기 언급된 폴리아이소시아네이트의 삼량체화 생성물, 또는 상기 언급된 폴리아이소시아네이트로부터 제조된 바이우레트 구조를 가진 생성물, 또는 상기 언급된 폴리아이소시아네이트로부터 제조된 우레트다이온 구조를 가진 생성물이다. 바람직한 것은 방향족 아이소시아네이트, 예를 들어, 2,4'- 및 4,4'-다이페닐메탄 다이아이소시아네이트 및 그 혼합물이다.

[0046] 모든 성분 (a) 내지 (f)가 사용되는 경우, 성분 (f)는 바람직하게는 불포화 폴리에스테르 또는 폴리에스테르 이미드 A)의 우레탄기 함량이 A)의 100 g당 0.05 당량 이하가 되도록 하는 양으로 사용된다.

[0047] 폴리에스테르 이미드 또는 폴리에스테르 A)는 당업계에 잘 알려진 방법에 의해, 예를 들어, 가능하게는 폴리에스테르화 촉매의 존재 하에서, 성분을 예컨대 불활성 가스 하에서의 용융 과정에서 또는 공비 과정에서 120 내지 240℃의 온도로 가열함으로써 폴리에스테르화에 의해 제조될 수 있다.

[0048] 성분 (a) 내지 (f)의 양의 비는, 당업자에게 알려진 바와 같이, 생성된 수지 A)의 중량 평균 몰 질량이 400 내지 5000 g/mol, 바람직하게는 600 내지 3000 g/mol 범위가 되도록 하는 방식으로 선택된다.

[0049] 본 발명에 따른 조성물의 성분 B)는, 함침 수지 조성물의 경화시 유기 성분 A) 및/또는 C)에 화학적으로 결합하여 무기/유기 구조를 형성할 수 있는 반응성 물질일 수 있고/있거나 함침 수지 조성물의 경화시 유기 성분 A) 및/또는 C)에 화학적으로 결합할 수 있는 반응성 기를 보유한 무기 중합체성 물질일 수 있다.

[0050] 반응성 물질 B)에 대한 예로는 적어도 하나의 금속, 준금속 및/또는 비금속, 예를 들어, 알루미늄, 인, 황, 붕

소, 마그네슘, 규소, 셀레늄, 게르마늄, 아연, 이트륨, 세륨, 바나듐, 하프늄, 갈륨, 납, 니켈, 탄탈륨, 티타늄, 지르코늄, 크롬, 망간, 주석 또는 비스무스의 화합물이 있다. 금속, 준금속 또는 비금속은 화학적 부분, 예를 들어, 화학적 부분 -OH, -OR (여기서, R은 지방족, 지환족, 불포화 또는 방향족 유기 기임), -OC(O)R (여기서, R은 지방족, 지환족, 불포화 또는 방향족 유기 기임), $-NH_2$, NHR (여기서, R은 지방족, 지환족, 불포화 또는 방향족 유기 기임), -NRR' (여기서, R 및 R'은 지방족, 지환족, 불포화 또는 방향족 유기 기이며 동일할 수 있음), -N[C(O)R]R' (여기서, R 및 R'은 지방족, 지환족, 불포화 또는 방향족 유기 기이며 동일할 수 있음), -N[C(O)R][C(O)R'] (여기서, R 및 R'은 지방족, 지환족, 불포화 또는 방향족 유기 기이며 동일할 수 있음), -SH, -SR (여기서, R은 지방족, 지환족, 불포화 또는 방향족 유기 기임), -SC(O)R (여기서, R은 지방족, 지환족, 불포화 또는 방향족 유기 기임)의 일부인 적어도 하나의 탄소, 산소, 질소, 황 및/또는 할로겐 원자에 화학적으로 결합된다. 산소 원자는 황 원자로 치환되거나 부분적으로 치환될 수 있다. 적어도 하나의 하이드록실기, 알콕시기 및/또는 불포화기 보유 유기 부분에 결합된 적어도 하나의 규소, 티타늄 및/또는 지르코늄 원자의 화합물이 바람직하다.

[0051] 무기 중합체성 물질 B)에 대한 예로는 무기 선형 또는 분지형 중합체 또는 올리고머, 예를 들어, 알루미늄, 인, 황, 붕소, 마그네슘, 규소, 셀레늄, 게르마늄, 아연, 이트륨, 세륨, 바나듐, 하프늄, 갈륨, 납, 니켈, 탄탈륨, 티타늄, 지르코늄, 크롬, 망간, 주석 또는 비스무스와 같은 금속, 준금속 또는 비금속의 적어도 하나의 산화물이 있다. 금속, 준금속 또는 비금속은 중합체 형성 하에 탄소, 산소, 질소, 황 및/또는 할로겐 원자에 화학적으로 결합되며, 이들 중합체는, 예를 들어, 실리콘, 폴리(알콕시)실리케이트, 폴리(하이드록시)실리케이트, 폴리(알콕시)티타네이트, 폴리(하이드록시)티타네이트, 폴리(옥소)메탈레이트, 폴리(알콕시)티타네이트, 폴리(하이드록시)티타네이트, 폴리(알콕시)지르코네이트, 폴리(하이드록시)지르코네이트, 폴리(하이드록시)주석 및/또는 폴리(알콕시)주석 화합물로부터 선택된다. 중합체는 고도로 가교결합될 수 있으며 콜로이드성 이산화티타늄, 콜로이드성 이산화지르코늄, 콜로이드성 산화주석, 또는 콜로이드성 실리카 용액과 같은 콜로이드성 용액으로서 사용될 수 있다.

[0052] 바람직한 성분 B)는 규소, 티타늄 또는 지르코늄 및 산소 원자를 기재로 하는 중합체 또는 콜로이드성 용액이며, 이들은 하이드록실 및/또는 알콕시 기 및/또는 하이드록시알킬옥시 기 및/또는 유기 부분 - 에폭시 및/또는 아이소시아네이트 및/또는 불포화기를 보유함 - 을 함유하며, 이들은 또한 중합체성 특성의 것, 예를 들어 폴리(에폭시아크릴레이트) 또는 불포화 폴리에스테르일 수 있다. 부가적으로, B)의 중합체 또는 콜로이드성 용액은 성분 A) 및 C)와의 상용성을 개선하기 위하여, 예를 들어 메틸, 에틸, 부틸, 옥틸 또는 데실과 같은 비반응성기로 개질될 수 있다.

[0053] 성분 B)는, 예를 들어, 에스테르화, 트랜스에스테르화, 라디칼 중합 또는 중부가(polyaddition)를 통해, 본 발명에 따른 조성물의 경화 (가교결합) 동안, 성분 A) 및/또는 성분 C)와의 공유 결합을 형성할 수 있다.

[0054] 성분 (C)는 라디칼 중합성인 하나 이상의 비닐 또는 알릴 이중 결합을 갖는 에틸렌계 불포화 구조를 그 특징으로 한다. 예로는 스티렌, 비닐 톨루엔, p-메틸 스티렌, tert-부틸 스티렌, 다이비닐 벤젠, N-비닐 피롤리돈, 하이드록시부틸 비닐 에테르, 부탄 다이올 비닐 에테르, 트라이에틸렌 글리콜 다이비닐 에테르, 프탈산 다이알릴 에스테르, 푸마르산 다이알릴 에스테르, 트라이알릴 포스페이트, 트라이알릴 아이소시아누레이트, 다이알릴 벤젠, 다이알릴 비스페놀 A, 펜타에리트리톨 트라이 또는 테트라 알릴 에테르가 있다. 성분 (C)는 또한 아크릴 또는 메타크릴산 에스테르, 예를 들어, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 폐녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 다이사이클로펜타다이엔 (메트)아크릴레이트, 부탄 다이올 다이(메트)아크릴레이트, 헥산 다이올 다이(메트)아크릴레이트, 다이프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 다이- 및 트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 다이- 및 트라이(메트)아크릴레이트, 에폭시 수지 (메트)아크릴레이트, 에틸렌 또는 프로필렌 옥사이드와 폴리올, 예를 들어, 트라이메틸올 프로판 또는 펜타에리트리톨의 중부가 반응 생성물의 (메트)아크릴레이트, 및 올리고(에틸렌 글리콜) 또는 올리고(프로필렌 글리콜)의 (메트)아크릴레이트일 수 있다. (C)에 대한 바람직한 예로는 스티렌, 비닐 톨루엔, 헥산 다이올 다이메타크릴레이트, 부탄 다이올 다이메타크릴레이트, 및 에틸렌 옥사이드와 트라이메틸올 프로판의 중부가 반응 생성물의 (메트)아크릴레이트 또는 그 혼합물이 있다.

[0055] 성분 (C)의 최대 50 wt%는 말레익 또는 푸마릭 비스-알킬 에스테르 - 여기서, 알킬기는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유함 - 와 같이 또는 모노- 또는 비스-말레익 이미드와 같이 중합성 기를 가진 단량체로 이루어질 수 있다 (독일 특허 공개 DE-A-2040094호, DE-A-2719903호, DE-A-3247058호 및 유럽 특허 공개 EP-A-0255802호를 참조).

[0056] 본 발명의 성분 (D)는 당업계에 알려진 통상적인 첨가제, 예를 들어, 증량제(extender), 가소화 성분, 가속화제, 예를 들어, 금속 염, 치환된 아민; 개시제, 예를 들어, 광 개시제, 예컨대 염소 함유 광개시제, 방향족 케톤, 하이드록시알킬 페논, 개시제, 예를 들어, 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 케톤 퍼옥사이드, 열 감응 개시제, 예를 들어, 화학식 YPh_2C-CPh_2Y (Ph: 페닐, Y: -OH, $-OCH_3$, $-OC_6H_5$, $-CH_3$, -CN, $-NH_2$, -Cl 또는 $-OSi(CH_3)_3$)를 갖는 C-C-불안정성 1,2-치환 테트라페닐 에탄; 안정화제(억제제), 예를 들어, 하이드로퀴논, 퀴논, 퀴논형 억제제, 페놀형 억제제, 금속의 유기염 및/또는 입체 장애 지방족 또는 방향족 아민; 알킬페놀, 알킬페놀 에테르, 소포제 및 유동 조절제를 포함한다. 경화 속도, 표면 경도 및 표면 평활도와 같은 특별한 특성의 조절을 위하여, 추가의 중합성 올리고머, 중합체 또는 공중합체가 첨가될 수 있으며, 예를 들어, 액체 폴리(부타다이엔), 예를 들어, (메트)아크릴레이트화 폴리(부타다이엔, 에폭시(메트)아크릴레이트, 우레탄 (메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 불포화 폴리에스테르 및 폴리에스테르 이미드 - 성분 A)와 상이함 - 가 첨가될 수 있다. 추가의 첨가제는 섬유형 보강제, 예를 들어, 카본, 유리, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아크릴니트릴, 폴리아라미드, 폴리아미드이미드 또는 폴리카르보네이트 섬유 또는 충전제, 예를 들어, 백악, 활석, 수산화알루미늄, 석영 가루, 슬레이트 가루, 점토 또는 마이크로돌로미트; 유기 및 무기 안료, 염료, 요변제 및 수축 감소제일 수 있다. 조성물 내의 그러한 첨가제의 양은 각각의 응용에 따르며, 이는 당업자에게 알려져 있다.

[0057] 성분 A), B), C) 및 (D)는 임의의 순서로 쉽게 제조된 물질로서 혼합될 수 있다. 성분 A), B) 및/또는 D)는 또한 (C)에 용해된 후 함께 혼합될 수 있다. 성분 A) 및 B)를, 예를 들어, 콜로이드성 용액의 존재 하에서 불포화 폴리에스테르의 제조에 의해 한 단계로 제조하는 것도 또한 가능하다. 이어서, 이 혼합물은 C)에 용해되고 (D)와 혼합되거나 또는 C) 중 D)의 용액에 용해될 수 있다.

[0058] 본 발명에 따른 조성물의 사용은, 예를 들어, 침지 함침(dip impregnation), 진공 함침(vacuum impregnation) 또는 세류 함침(trickle impregnation)에 의해 당업계에 알려진 과정으로 진행될 수 있다. 침지 함침 과정에서, 기재는 소정 시간 동안 조성물 내로 침지되거나 조성물을 통과하여 당겨진다. 기재는 침지 전에 조성물의 경화 온도 미만의 온도로 가열될 수 있다. 진공 함침 과정에서, 기재는 밀폐 용기 내에 위치되고, 진공이 가해지고, 이어서 본 발명의 조성물이 용기 내로 흐를 수 있다. 세류 함침 과정에서, 본 발명에 따른 조성물은, 예를 들어, 노즐을 이용하여 회전 기재 상에 똑똑 떨어질 수 있다.

[0059] 우수한 침투를 위하여, 조성물의 경화 온도 미만의 온도로 기재를 가열하는 것이 유용할 수 있다. 가열은 당업계에 알려진 방법에 의해, 예를 들어, 전류에 의해 또는 오븐 내에서, 예를 들어, 함침 적용 동안 또는 함침 적용 전에 제공될 수 있다.

[0060] 함침 적용 후, 본 발명에 따른 조성물이 경화될 수 있다. 이는, 예를 들어, 라디칼 중합에 의해 진행될 수 있으며, 이러한 라디칼 중합을 위해 성분 D)의 일부로서 라디칼 개시제를 본 발명의 조성물에 첨가하는 것이 유용하다. 경화는 함침된 기재를 가열함에 의해 및/또는 함침된 기재를 고에너지 방사선으로 조사함으로써 실시될 수 있다.

[0061] 경화를 위한 열은, 예를 들어, 권선을 통해 전류를 통과시킴으로써 생성될 수 있으며; 오븐 또는 적외선(IR) 또는 근적외선(NIR) 방사선 공급원을 이용하는 것도 또한 가능하다. 가열 온도(목표 온도)는 80 내지 180℃ 범위일 수 있다. 전형적인 경화 시간은 예컨대 1분 내지 180분이며, NIR 방사선의 경우에 경화 시간은 더 짧을 수 있으며, 예를 들어 1분 미만이다. 본 발명에 따른 조성물은 또한 방향족 아민 또는 코발트, 구리, 세륨 또는 바나듐의 염과 같은 첨가제의 사용 하에 저온에서 경화될 수 있다.

[0062] 본 발명에 따른 코팅은 또한 고에너지 방사선, 예를 들어, 자외선(VU) 광 또는 전자 빔의 적용에 의해 경화될 수 있다. UV 경화의 경우, 적절한 개시제가 사용될 수 있으며, 예를 들어, 190 내지 450 nm의 파장 범위에서 흡수하는 광개시제가 사용될 수 있다.

[0063] 또한, 광개시제와 열적 불안정성 개시제의 조합은 예컨대 열 경화 및 UV 경화의 조합을 위해 가능하다.

[0064] 고에너지 방사선은 경화 과정의 가속화를 위해 사용될 수 있으나, 또한 함침 층 두께에 따라 적용된 조성물의 관통 경화를 위해 사용될 수 있다. UV- 및 전자 빔 방사선은 또한, 그 후의 열 경화 단계에서 조성물의 휘발성 단량체의 방출을 감소시키기 위하여, 기재에 적용된 본 발명의 함침 조성물의 표면만을 경화시키는 데 사용될 수 있다.

[0065] 놀랍게도, 본 발명에 따른 조성물을 첨가 물질로서 5 내지 50 %의 양으로 경화성, 중합성 올리고머, 중합체 및

공중합체에 첨가하는 것이 가능하며, 이는 기계적 인성, 열전달 특성 및 전기 절연의 개선으로 이어질 수 있다.

[0066] 본 발명에 따른 조성물은 몇몇 응용 분야에서 사용될 수 있다. 그들은, 특히 회전자, 고정자 또는 변압기와 같은 전기 장치 내의 자석 와이어와 같은 전기 권선의 코일형 기재, 또는 전기 섹터 내의 코일형 금속 호일의 코일형 기재, 또는 유리 섬유, 플라스틱 섬유 또는 플라스틱 호일을 기반으로하는 코일형 기재와 같은 권취 물품의 고정에 특히 유용하며, 또한 천의 함침을 위해 사용될 수 있다.

[0067] 하기 실시예를 참고로 본 발명을 설명할 것이다:

[0068] [실시예]

[0069] 실시예 1

[0070] 성분 A)

[0071] 성분 A)는 말레산 무수물, 피마자유, 테트라하이드로프탈산 무수물, 에탄올아민 및 네오펜틸 글리콜을 기재로 하는 불포화 폴리에스테르이다 (산가 12 mgKOH/g, 이중 결합 당량 500 g/mol).

[0072] 함침 수지 조성물의 제조

[0073] 1.1 종래 기술의 조성물

[0074] 성분 A) 65부를 100℃로 가열하고, 트라이메틸올 프로판과 에틸렌 옥사이드의 퍼아크릴레이트화(peracrylated) 반응 생성물(몰비 1:4, 성분 C) 35부에 용해시킨다. 40℃ 미만으로 냉각 후, 1.4부의 C-C 라디칼 개시제 (벤즈피나콜 에테르, 성분 D)를 첨가하고 잘 혼합한다.

[0075] 1.2 본 발명의 조성물

[0076] 성분 A) 65부를 100℃로 가열하고 트라이메틸올 프로판과 에틸렌 옥사이드의 퍼아크릴레이트화 반응 생성물(몰비 1:4, 성분 C) 내의 메타크릴 작용성 실리카(성분 B)의 50% 콜로이드성 용액 70부에 용해시킨다. 40℃ 미만으로 냉각 후, 1.9부의 C-C 라디칼 개시제 (벤즈피나콜 에테르, 성분 D)를 첨가하고 잘 혼합한다.

[0077] 실시예 2

[0078] 경화 과정 및 결과

[0079] 구리 전도체를 실온 (20-22℃)에서 함침 수지 조성물로 코팅하여 40 ㎛의 규정된 필름 두께를 생성하였다. 경화를 1시간 동안 160℃에서 실시하였다. 코팅된 구리 전도체를 함께 가압하고 주파수 인버터(frequency inverter)에 연결하였다. 이어서, 코팅된 구리 전도체를 코로나 방전 (2.5 kV 피크-대-피크, 20 kHz)으로 응력을 가하였다. 절연 층의 파괴(단락)까지의 시간을 측정하였다.

표 1

시험 결과

[0080]

예	코로나 응력 하에서의 수명
1.1	1 시간 10 분
1.2	>1000 시간