

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C09D 5/25
C09D 179/08

(11) 공개번호 10-2001-0018933
(43) 공개일자 2001년03월 15일

(21) 출원번호	10-1999-0035092
(22) 출원일자	1999년08월24일
(71) 출원인	정학기
(72) 발명자	충북 청주시 상당구 율량동 1052번지 효성아파트 406호 정학기
(74) 대리인	충북 청주시 상당구 율량동 1052번지 효성아파트 406호 김철수

심사청구 : 있음

(54) 불력-이소시아네이트법 및 촉매를 사용한 에나멜선 코팅용 폴리아미드이미드 바니쉬의 제조공법

요약

에나멜 동선 피복용 폴리아미드이미드(Polyamideimide:PAI)용액을 제조하기 위하여, 질소가스출입가능한 튜브가 장착된 일정부피를 가진 용기내부를 질소가스로 퍼징(purging)한 후, 메틸렌디이소시아네이트(Methylene diisocyanate:MDI)와 m-크레솔(cresol)을 엔 메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone:NMP)에서 반응시켜 m-MDI를 형성시키고, 다음 이 m-MDI를 트리멜리트산안하이드라이드(Trimellitic acid anhydride:TMA)와 상기 엔 메틸피롤리돈에서 반응시켜 1 차 생성물을 만들고, 이를 디메틸포마미드(Dimethyl formamide:DMF)로 묽게하여 2 차 생성물을 제조한 후, 이를 에나멜선에 코팅한 후 고온에서 경화시켜 최종생산품을 얻도록 한 불력-이소시아네이트 및 에나멜선 코팅용 폴리아미드이미드 바니쉬의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전기적으로 회전력이 발휘되는 각종 모터 또는 TV브라운관의 요크코일, 특히 개폐가 반복되거나 고부하가 입력되는 각종 전동공구나 기계등과 고전압이 항상부여되는 변압기등의 주요부품인 코일 동선의 절연바니쉬인 폴리아미드이미드 (Polyamideimide)의 피복코팅을 위한 바니쉬의 제조공법에 관한 것이다. 이 경우, 피복코팅된 상기 코일등은 통전시간의 경과 및 과부하등의 여러 기계 전기적인 요인에 의하여 열(Joule 열)이 발생되므로 이러한 에나멜 피복동선을 사용하는 기기들의 경우에는 제품의 안전성을 위하여 높은 내열성의 절연체 코팅이 요구된다.

따라서 전자,전기, 자동차 등과 각종 전기기계, 통신 기계기구 전자 응용기계기구등에 필수적으로 사용되는 코일의 하나인 에나멜 피복동선의 고내열특성이 기기의 수명 및 성능의 신뢰성 과 안전성을 결정하는 중요한 요소이므로 이러한 동선에 절연재로서 피복되는 고내열 에나멜선용 바니쉬의 개발이 요구된다.

그런데 일반적인 에나멜 동선 코팅용 바니쉬는 유독성 유기용제인 크레솔(cresol)이나 NMP(N-methylrrolidone), 또는 크실렌(Xylene)등을 혼합 또는 단독으로 사용하기 때문에 동선 코팅 건조시 이들 용매를 회수하거나 완전연소시켜 생산 시설주변을 오염되지 못하게 해야하지만 실제로는 주로 연소방법을 채택하고 있으며, 통상 완전 연소를 위하여 백금촉매를 사용한다. 이 때 발생하는 연소열은 동선코팅시 건조열로 재사용되어질 수 있으나 가연연성연료에 비하여 고가인 유기용매를 연소시킨다는 경제적 손실과 이때 발생하는 다량의 CO₂와 미연소 된 용매의 악취등 때문에 용매의 일부를 물(H₂O)로 대체하려는 연구, 노력이 최근까지 계속되어오고 있다. 이러한 종래의 기본적인 접근방법은 이미드(Imide)의 전구체인 폴리아미드산(Polyamic acid)을 극성용매인 상기 NMP, DMF(Dimethyl formamide) 등에 용해시키고 암모니아, 테트-아미노 알코올(Me₂N CH₂CH₂OH)등과 반응시켜 아미드산염(amic acid salt)을 만들고 이들을 물로 희석시키는 것으로 결국 물에 대한 용해도를 증가시켜 독성 용매의 사용량을 줄이려는 방법으로서 PESI, PAI, PI등 모든 이미드계 바니쉬에 적용하여왔다.

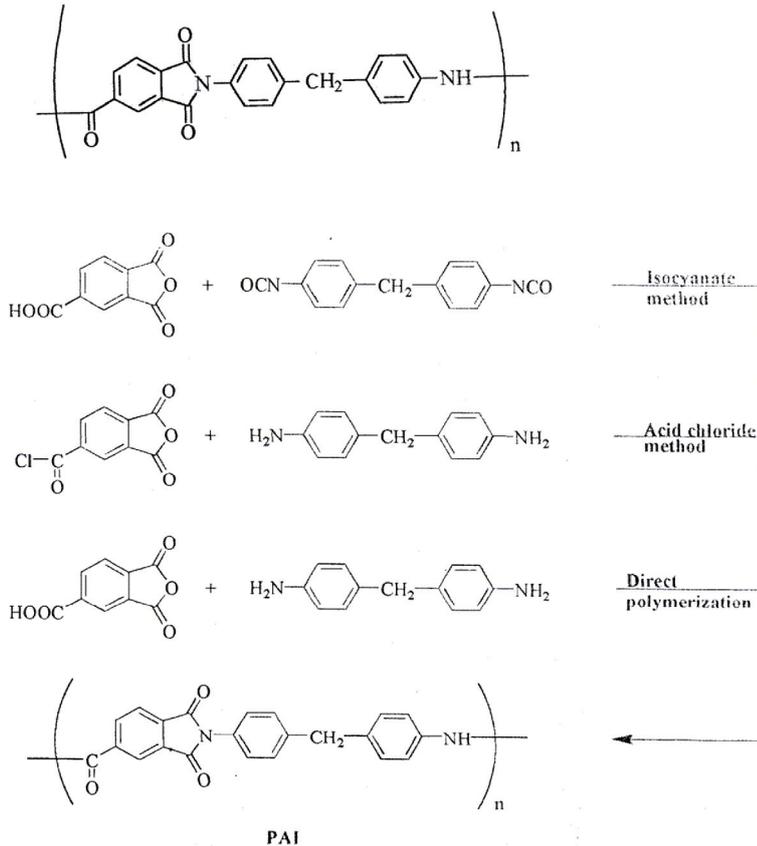
그러나, 종래의 경우 구리선 위에 코팅 후 건조, 경화등의 공정을 통과하면서 이들 아민기는 아미드산염(amic acid salt)으로부터 탈리되고 이미드환이 생성되어 피막을 형성하게된다. 이 방법은 폴리이미드 에나멜 바니쉬인 폴리아미드산(polyamic acid)의 저장성 개량이라는 측면에서도 많은 관심이 되고 있다.

그러나 수용액상으로부터 제조된 에나멜선의 내열성과 전기특성이 저하되는 단점과 물을 사용하기 때문에 발생하는 코팅설비 및 운영장치 개선 그리고 아민계의 부생물의 악취등의 문제점등이 본격적인 상업화에 걸림돌이 되고 있다. 또한 공해문제와 결부시켜 용매의 양을 대폭줄인 고농도화(high solid형)시킨 바니쉬도 발표되어 있다.

그러나 고농도화형의 경우는 구리선 위에 에나멜 바니쉬를 코팅하는 공정이 기존의 것과는 크게 다르기 때문에 코팅 설비를 개조 또는 재설치가 요구되고 운영조건이 까다롭기 때문에 에나멜선 제조회사에서 적용을 꺼리고 있어 보급률이 낮다. 이들 방법외에도 사출코팅(Extrusion coating), 분말코팅(Powder coating), 방사코팅(Radiation coating) 등이 연구 발표되고 있으나 기존 제품보다 내열성 및 절연성등이 우수하지 않을 뿐만아니라 고농도화형과 같이 코팅시설의 변경에 따른 원가상승과 코팅조건의 까다로움, 기존 방법보다도 훨씬 고가인 원료가격등의 단점때문에 거의 채용되어 있지 않다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

전술한 바와 같이 동선의 절연 피복재로 가장 많이 사용되는 내열성이 뛰어난 PAI(Polyamideimid)계 수지는 TMA(Trimellitic acid anhydride)와 방향족 디아민(diamine)과의 반응물로서 아래와 같은 화학구조를 가진다.



통상 PAI제조는 TMA(Trimellitic acid anhydride)를 MDI(Methylene diisocyanate)와 반응시키는 이소시아네이트(Isocyanate)법과 TMAC를 MDA와 반응시키는 아시드클로라이드 (Acid Chloride)법이 주로 사용되고 전선절연코팅제용에 사용되는 PAI의 제조에는 이소시아네이트법이 주종을 이루고 있다. 그런데 아시드클로라이드법에 의해 합성되는 PAI는 동선피복코팅용 보다는 주로 몰딩용에 사용되며 가격도 비교적 비싸다. 이에 비해 이소시아네이트법에 의해 합성되는 PAI는 주로 절연코팅재로 사용되며 몰딩용에 사용되는 예는 거의 없다.

이는 이 제조방법에 의해 제조된 PAI내에는 미반응의 -NCO 또는 우레아 (Urea)등이 존재하여 몰딩을 위해 재열처리 과정에서 가교가 일어나 공정진행이 불가능하기 때문이다. 그러나 이 미반응의 물질(MDI 등) 가교반응은 코팅된 피막의 용해도를 낮추고 내열성을 증가시키기 때문에 코팅용으로는 오히려 적합하다.

단 미반응 물질들이 많이 존재하면 보관중 용액의 점도가 시간에 따라 증가하거나 코팅과정에서 과다 가교가 일어나 코팅피막의 유연성이 저하되는 단점도 나타나게 된다. 이 PAI를 조성하는 방법으로서 다음의 여러 화학식의 공정으로서 PAI를 제조할 수 있는 바,

상기 화학식에 의하여 PAI코팅 용액을 제조할 수 있다. 그런데

일반적으로 PAI의 용매로서는 고비점 극성 용매인 NMP, DMSO(Dimethyl Sulfoxide), DMAC(N,N-Dimethyl acetamide), 설포란(Sulfolane), 크레졸(cresol)등이 사용가능하다. 그러나 PAI코팅 용액은 비교적 고농도(25% 이상)의 반응원액의 구득이 용이하기 때문에 단량체의 용매와의 반응성, 고농도에서의 상분리 문제 등과, 저장안정성, 코팅성, 코팅공정성등의 문제와 관련하여 검토되어야 하며 또한 경제성 문제 또

한 간과할 수 없다.

한편, DMF(Dimethyl formamide)는 고온에서 분해되어 단량체들과 반응하기 때문에, 크레졸은 반응성 및 상분리문제, DMAc, 설포란들은 가격 및 높은 제막온도등의 문제등으로 각각 사용이 제한되고 있다.

현재 시판되고 있는 거의 모든 PAI의 절연코팅제의 용매는 NMP가 주종을 이루고 있기 때문에 코팅용액의 원가에도 큰 부담이 되고 있다. 따라서 가격 저감화를 위한 저가 코팅용매로의 대체가 필요하다. 참고로 에나멜션이 가져야 할 특성을 표로 나타내면 하기와 같다.

표 1. 에나멜션의 요구되는 특성

구분	요구특성	구체적인 항목 및 내용
에나멜션 제조상의 요구특성	생산성	고속작업성, 저온경화성
	도장작업성	발포, 매끈함, 평활도, 치밀성등
	피막형성능력	고농축화, 핀홀제거
	저공해성	무용제화, 수용액화, 비 cresol 화
전기기계 설계상의 요구	내열성	내열연화성, 내열충격성, 과부하특성, 장시간사용수명
	절연성	절연저항성, 절연내력
	내환경성	내냉매성, 내유성, 내습열성, 내 crazing, 내흡수성
전기기기 제조상의 요구	코팅제조성	내신장성, 내마모성, 유연성, 표면윤활성, 권취성
	납땀성	피막박리성, 용융특성
	다층코팅성	내용제 팽윤성, 내용매 crack 성, 내약품성, 다 절연재와의 적합성등

이들외에 유연성도 중요한 요소가 되는데, 이는 주로 분자구조에 의해 본질적으로 결정되어지지만 가교형 바니쉬의 경우에는 가교정도에 의하여서도 달라진다. 즉 가교도가 큰 경우에는 치밀한 피막이 형성되지만 피막이 쉽게 깨어지는 단점이 있는 반면, 가교도가 너무 낮은 경우에는 절연성이나 내열성이 떨어지기 때문에 이의 적절한 균형이 필요하다. PAI나 PI의 경우에는 PEsI와는 달리 가교 첨가제를 사용하지 않기 때문에 이와 같은 문제는 발생하지 않지만 과도한 피막경화시킬 경우 탄화등에 의한 물성감소가 일어날 수 있다.

본 발명은 따라서, 전술한 바의 종래기술상의 문제점을 해소하기 위하여 종래의 폴리아미드이미드 바니쉬 생산 방식대신 블럭-이소시아 네이트 방식(Blocked-isocyanate method)을 채용하고, 제반 구체적 방법을 개량하므로써 생산단가도 일층저렴하게 낮출 수 있게 한 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 전술한 바와 같이 종래의 문제점을 해소하고 보다 저렴하고도 전기적 특성이 우수한 제품을

제조하기 위하여

종래의 TMA(trimellitic acid anhydride)와 MDI(methylene diisocyanate)가 NMP에서 직접 반응하여 최종 물질을 생산하던 방식을 지양하고, 또한 이 최종물질을 에나멜선에 코팅 후 고온에서 경화하던 방식을 지양하고 에나멜 동선 피복용 폴리아미드이미드(Polyamideimide:PAI)용액을 제조하기 위하여, 질소가스 출입가능한 튜브가 장착된 일정부피를 가진 용기내부를 질소가스로 퍼징(purging)한 후, 메틸렌디이소시아네이트(Methylene diisocyanate:MDI)와 m-크레솔(cresol)을 엔 메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone:NMP)에서 반응시켜 m-MDI를 형성시키고, 다음 이 m-MDI를 트리멜리트산안하이드라이드(Trimellitic acid anhydride:TMA)와 상기 엔 메틸피롤리돈에서 반응시켜 1차 생성물을 만들고, 이를 디메틸포르마미드(Dimethyl formamide:DMF)로 묽게하여 2차 생성물을 제조한 후, 이를 에나멜선에 코팅한 후 고온에서 경화시켜 최종생산품을 얻도록 한 블럭-이소시아네이트 및 에나멜선 코팅용 폴리아미드이미드 바니쉬의 제조방법으로 한 것이다.

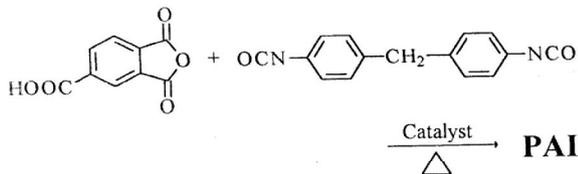
이를 위하여 당 발명자들은 다음과 같이 합성반응경로를 변경하였다. 즉, MDI와 m-cresol을 NMP에서 반응시켜 m-MDI를 형성하였다. 다음 이 m-MDI를 TMA와 NMP(N- methyl pyrrolidone)에서 반응시켜 1차 생성물을 만들도록 하고, 이를 DMF로 묽혀 2차 생성물질을 제조한 후, 이를 에나멜선에 코팅후 고온에서 경화시켜 최종생산품을 제조하도록 한 것이 특징이다.본 발명에는 또한 위 합성에 필요한 모노머가 TMA, MDI외에도 m-cresol이 추가되었으며, 반응완료에 필요한 온도를 종래의 180℃에서 130~140℃로 낮추었다.

이 때에 PAI 용액을 제조함에 있어 제품, 용도 및 용액정도에 따라 촉매를 적절히 사용할 수도 있다. 다만, 이 경우, 촉매를 잘못 사용할 경우, 예컨대 점차 PAI 용액의 점도가 증가하여 저장 안정성을 해칠 경우등이 있으므로 주의를 요한다.

본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 다음과 같이 일 실시예를 들었다.

실시예

우선 본 발명상으로 실시되는 PAI제조화학식은



으로 되는 바 이를 상술하면 약 600ml의 30중량% PAI 코팅용액을 제조하기 위하여 일정한 부피의 용기 내부를 니트로겐 가스로 충전한 다음 TMA(Trimellitic acid anhydride)와 NMP를 투입한 다음 약 300RPM의 회전속도로 교반시키면서, 니트로겐(nitrogen)으로 충전된 또 다른 플라스크에 MDI(Methylene diisocyanate(Diphenylmethane-4, 4'-diisocyanate)와 m-크레솔을 NMP에 완전히 용해시켜 m-cresol과 일부 MDI가 결합된 m-MDI용액을 드로핑 펀넬(dropping funnel)을 사용하여 약 1시간에 걸쳐서 서서히 적 가하였다. 적가가 완료된 후에도 300RPM의 회전속도로 약 30분 정도 더 교반한 다음 용액을 2시간에 걸쳐서 70℃까지 서서히 승온케하고 이어서 약 2 시간(10℃/20mim)에 걸쳐서 140℃까지 승온케 한 다음 이 140℃온도를 유지시키면서 약 30분동안 300RPM의 회전속도로 회전시켜서 교반하고 반응이 끝난 용액을 서서히 40℃까지 온도를 내린 후 DMF(Dimethyl formamide)를 가하여 25 중량% 농도로 묽게하여 4시간 정도 교반시키므로써 코팅용액인 PAI용액을 제조하였다.

참고로 본 발명에서 합성된 중합체의 구조는 H¹-NMR과 FT-IR을 사용하여 확인하였으며 분자량은 NMP에 0.5g/dl의 농도로 용해하여 30℃에서 펜스크비스코메터(Fenskvismeter)로 측정하였으며 또한 용액의 점도는 상온에서 반응용액을 브룩필드비스코메터 (Brook field viscometer)를 사용하여 측정하였다.

수지의 열(熱)적성질은 질소분위기하에서 DSC 및 TGA(승온속도 10℃/min)분석을 통하여 평가하였다.

또한 상기와 같이 실시하여 제조된 PAI용액(코팅용액)의 특성 평가를 위하여 PAI 용액을 파이롯트라인(pilot line)에서 에나멜코팅동선을 제작한 후 이들 전선의 절연 파괴전압, 신율, 편율, 피막흡성, 밀착성 내열충격성 신장편율성 등의 제반 특성을 측정평가한 결과 표 2 과 같았으며 종래의 제 법으로 제조된 PAI 바니쉬의 여러 물리적, 기계적 특성이 보다 우수하였다.

표 2. 파일롯라인에서 제작한 전선결과

규격		결과			
Sample code	-	본발명 A	본발명 B	종래 A	종래 B
고형분(wt%)	-	33wt%	33wt%	33wt%	25wt%
도경(mm)	-	0.40	0.40	0.40	0.40
피막두께(μm)	-	20	21	22	19
핀홀	3 개 이하	0	0	0	0
피막흡성	균열이 없을것	0/3	0/3	0/3	0/3
밀착성		0/3	0/3	0/3	0/3
신율(%)	20% 이상	33.6	34.4	28.8	33.2
절연파괴전압(kV)	2.8kV 이상	9.6/8.6	9.8/8.6	10.0/9.5	3.8/4.9
내열충격성	220°C/20%이상/1hr	0/3	0/3	0/3	0/3
신장핀홀	3% 핀홀수	0	0	0	0
	5% 핀홀수	0	0	0	0
	10% 핀홀수	0	0	0	0
종합평가		우수	우수	외관불량 전압이 낮음	절연파괴

* KS 규격에 따른 절연파괴전압은 2.8Kv 이상으로 명기되어 있으나 PAI Varnish의 경우는 9~10kV 이상이 통상적인 수치임. 예나멜 전선 제조업체에서도 이 범위를 합격범위로 인정함.

이를 고당량(당량비 100 mol%)으로 평가하여 PAI를 제조하고, 분자량에 따른 인장강도를 확인하기 위하여 PAI의 제막조건을 확립하고 제조된 인장강도를 측정하여 이를 종래의 샘플과의 비교한 결과는 다음과 같았다.

표 3.

샘플번호	당량비 (mol%)	고유점도 (dL/g)	인장강도 (kg/cm ²)	외관	비고
종래 A	100	0.408	1.102	보통	
종래 B	100	0.383	1.154	보통	
종래 C (비교 예)	100	0.36	1.103	우수	시판용
본 발명 A	100	0.33	1.225	아주우수	MCR 30mol% 사용
본 발명 B	100	0.346	1.210	아주우수	MCR 25mol% 사용

즉, 본 발명에서 설정된 조건인 당량비 100mol%에서 30mol%의 MCR을 사용하여 반응온도를 140°C로 낮춘 경우에 고유점도는 0.35dL/g정도이면서도 우수한 물성을 나타내는 필름제조가 가능하였다. 즉, 반응중에는 겔화(gelation)가 나타나지 않으면서도 고온에서 피막형성시에는 보다 치밀한 일층 강인한 물성의 필름을 제조할 수 있었다.

발명의 효과

본 발명에 의하여, 합성에 필요한 고가인 NMP의 사용량의 절반을 DMF로 대체할 수 있었고, 반응완료에 필요한 온도를 종래의 180℃에서 130~140℃로 낮출 수 있게 되어 사용전력량이 절감되었다. 또한 반응, 합성에 소요되는 시간을 종래의 대략 9시간에서 대략 5시간으로 단축하였으며 특히 최종생산품의 인장강도가 종래의 1100kg/cm² 수준에서 1200kg/cm² 이상으로 높이므로써 생산제품의 내구성을 향상할 수 있었다.

위와 같은 제반효과 향상으로 제조코스트도 50%이상 절감가능하게 되었다.

즉, 본발명으로 종래의 방식에 비하여 현저한 생산성 향상과 제조코스트 절감이 아울러 이루어지게 된 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

에나멜 동선 피복용 폴리아미드이미드(Polyamideimide:PAI)용액을 제조하기 위하여, 질소가스출입가능한 튜브가 장착된 일정부피를 가진 용기내부를 질소가스로 퍼징(purging)한 후, 메틸렌디이소시아네이트(Methylene diisocyanate:MDI)와 m-크레솔(cresol)을 엔 메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone:NMP)에서 반응시켜 m-MDI를 형성시키고, 다음 이 m-MDI를 트리멜리트산안하이드라이드(Trimellitic acid anhydride:TMA)와 상기 엔 메틸피롤리돈에서 반응시켜 1 차 생성물을 만들고, 이를 디메틸포마미드(Dimethyl formamide:DMF)로 묽게하여 2 차 생성물을 제조한 후, 이를 에나멜선에 코팅한 후 고온에서 경화시켜 최종생산품을 얻도록 한 블럭-이소시아네이트 및 에나멜선 코팅용 폴리아미드이미드 바니쉬의 제조방법.