

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

D04H 13/00
 B32B 27/34
 B32B 27/36

(11) 공개번호 10-2005-0055738
 (43) 공개일자 2005년06월13일

(21) 출원번호 10-2005-7005576
 (22) 출원일자 2005년03월31일
 번역문 제출일자 2005년03월31일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2003/031683
 국제출원출원일자 2003년10월01일

(87) 국제공개번호 WO 2004/031466
 국제공개일자 2004년04월15일

(30) 우선권주장 10/261,850 2002년10월01일 미국(US)
 10/460,435 2003년06월10일 미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시 마아켓 스트리이트 1007

(72) 발명자 커카, 다리우즈, 루지미어즈
 미국 23112 버지니아주 미드로탄 팍스 크레스트 웨이 15301
 앤더슨, 데이비드, 웨인
 미국 23831 버지니아주 체스터 햄룩 로드 3629

(74) 대리인 장수길
 김영

심사청구 : 없음

(54) 아라미드 종이 적층물

명세서

기술분야

본 특허출원은 2002년 10월 1일자로 출원된 미국 특허출원 제10/261,850호의 일부 계속이다.

배경기술

본 발명은 아라미드 종이 및 폴리에스테르 중합체 층의 개선된 적층물, 바람직하게는 폴리에스테르 중합체 층에 의해 분리된 두 아라미드 종이의 적층물에 관한 것이다.

일본 특허 공개공보 제1994-99389호에는 형성된 적층물의 캘린더링(calendering) 및 급속 냉각을 사용하는, m-아라미드 종이 및 폴리에스테르 필름의 적층물 시이트의 형성이 개시되어 있다.

영국 특허 제1,486,372호에는 필름-형성 고분자량 중합체성 결합제 물질과 함께 압축되고 고정된 상이한 스테이플 섬유의 블렌드의 부직 웹에 부착된 금속 층이 개시되어 있다.

헨드伦(Hendren) 등의 미국 특허 제5,320,892호에는 폴리(m-페닐렌 이소프탈아미드) 피브리드(fibrid)를 함유하는 코어(core) 및 플록(floc)과 폴리(m-페닐렌 이소프탈아미드)의 피브리드의 외부 층으로부터 형성된 벌집형 구조의 적층물이 개시되어 있다.

오오후카(Ootuka) 등의 미국 특허 제5,948,543호에는 수지 결합제와 결합된 파라-아라미드 및 메타-아라미드의 섬유로부터 형성된 방향족 폴리아미드 섬유 부직물의 적층물 기재의 형성이 개시되어 있다.

아라미드 시이트(들) 또는 종이(들) 및 폴리에스테르 중합체 층(들)으로부터 제조된 적층물은, 적층물이 유전 절연재로서 기능하는 트랜스포머(transformer)에 유용하다. 적층물의 내부 부착성 또는 이러한 적층물의 인열성 또는 파단신도 특성의 임의의 개선이 바람직하다.

발명의 요약

본 발명은 전체 두께가 5 내지 25밀(0.13 내지 0.64mm), 바람직하게는 5 내지 20밀(0.13 내지 0.51mm)이고 횡방향 및 기계방향에서의 파단신도가 40% 이상이고 횡방향 및 기계방향에서의 평균 인열 하중이 1.5중량파운드(6.7뉴톤)를 초과하는, 부직 아라미드 시이트 및 폴리에스테르 수지의 적층물에 관한 것이다. 적층물내 수지 층의 두께는 바람직하게는 적층물내 임의의 개별 부직 시이트의 두께보다 크다. 부직 아라미드 시이트는 종이이고 종이는 아라미드, 폴리(메타페틸렌 이소프탈아미드)를 포함하는 것이 바람직하다. 적층물에 사용되는 바람직한 폴리에스테르 수지는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)이고, 다른 공단량체 또는 분지형성제를 함유할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 적층물을 만드는데 유용한 압출 적층화 공정의 개략도이다.

도 2는 종래 기술의 부착 적층물에 비하여 본 발명의 압출 적층물의 초기 인열 저항성에서의 개선을 나타내는 도면이다.

발명의 상세한 설명

아라미드 시이트 또는 종이 및 폴리에스테르 수지 필름으로부터 제조된 적층물은 적층물이 유전 절연재로서 기능하는 트랜스포머에 사용되어 왔다. 이러한 절연성 적층물은 트랜스포머 제조사의 필요에 특히 적합한 물성이 조화되어 있는 것이 바람직하다. 이들 특성은 절연성 이외에, 초기 인열 저항성(파단신도에 의해 측정됨) 및 높은 인열 전파 저항성(평균 인열 하중에 의해 측정됨)을 포함하는 기타 기계적 특성을 포함한다. 트랜스포머의 제조에 있어서 절연성 적층물은 조립중에 손상될 가능성이 있기 때문에, 상기 특성들은 특히 절연성 적층물을 평가하는데 유용하다.

아라미드 절연성 적층물의 신도 및 인열성 특성은 적층물에 사용되는 폴리에스테르의 형태를 바꿈으로써 개선될 수 있는 것으로 나타났다. 특히, 용해된 폴리에스테르 수지로 제조된 적층물은 필름으로 제조된 적층물에 비하여 개선된 신도 및 인열 특성을 가지는 것으로 나타났다.

전형적으로, 전기 절연을 위하여 종래 기술에서 사용되는 적층물은 폴리에스테르 필름을 사용하였다. 아라미드 종이의 매끄러운 표면 때문에 폴리에스테르 필름은 단독으로는 아라미드 종이에 우수한 부착성을 나타내지 않으므로, 아라미드 종이에 필름을 부착시키기 위하여 접착제가 사용되었다. 필름은, 먼저 필름상에 접착제를 코팅한 다음, 코팅된 필름을 아라미드 종이상에 고온에서 적층화함으로써 아라미드 종이에 부착시켰다. 적층물을 폴리에스테르를 필름 형태로 사용하는 것은, 고체 필름을 형성하기 위한 전형적인 공정이 폴리에스테르 층에 어느 정도의 결정성 및 치수 안정성을 부여한다는 점에서, 최종 적층물의 신도 및 인열성 특성을 제한한다고 생각된다. 이는 최종 적층물의 가요성을 감소시키는 것으로 생각된다.

본 발명의 적층물은 바람직하게는 아라미드 종이를 사용한다. 본원에 사용되는 바와 같이, 종이란 용어는 그의 정상적인 뜻으로 사용되며, 통상의 제지 공정 및 설비를 사용하여 제조될 수 있다. 아라미드 섬유상 물질, 예를 들어 피브리드 및 단섬유는 함께 슬리리화되어, 예를 들어 푸르드리니어(Fourdrinier)기상에서 종이로 변환되거나 또는 성형스크린을 함유하는 핸드시이트(handsheet) 금형상에서 순으로 종이로 변환되는 혼합물을 형성할 수 있다. 아라미드 섬유를 종이로 성형하는 공정에 대하여 그로스(Gross)의 미국 특허 제3,756,908호 및 헤슬러(Hesler) 등의 미국 특허 제5,026,456호를 참조할 수 있다. 일반적으로, 아라미드 종이가 형성되면, 아라미드 종이는 2개의 가열된 캘린더링 룰 사이에서 캘린더링될 수 있는데, 룰로부터의 높은 온도 및 압력이 종이의 결합강도를 증가시킨다. 이러한 식으로 아라미드 종이를 캘린더링하면 종이의 다공성이 감소되며, 이로 인해 적층물내에서 중합체 층에 대한 종이의 부착력이 불량해지는 것으로 생각된다.

아라미드 종이의 두께는 중요하지 않으며, 적층물의 최종 용도 및 최종 적층물에 사용된 아라미드 층의 수에 의존한다. 본 발명은 2개의 층, 즉 1개의 아라미드 층 및 1개의 중합체 층을 사용할 수 있고, 바람직하게는 3개의 층, 즉 2개의 아라미드 종이 층 및 1개의 중합체 층을 사용하지만, 최종 제품에 존재할 수 있는 층 또는 다른 물질의 수에는 상한이 없는 것으로 알려져 있다. 그러나, 적층물의 전체 상한 두께는 전술된 바와 같이 존재할 것이다.

본원에 사용된 바와 같이, 아라미드란 용어는 아미드(-CONH-) 연결기의 85% 이상이 2개의 방향족 고리에 직접 결합되어 있는 폴리아미드를 뜻한다. 아라미드와 함께 첨가제가 사용될 수 있고, 10중량% 이하 정도의 다른 중합체 물질이 아라미드와 볼렌딩될 수 있거나, 아라미드의 디아민이 다른 디아민 10중량% 정도로 치환되거나 또는 아라미드의 이산클로라이드가 다른 이산 클로라이드 10중량% 정도로 치환된 공중합체가 사용될 수 있다. 본 발명의 실시에서, 가장 흔히 사용되는 아라미드는 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드) 및 폴리(메타페닐렌 이소프탈아미드)이고, 폴리(메타페틸렌 이소프탈아미드)가 바람직한 아라미드이다.

바람직한 폴리에스테르 수지, 즉 본 발명에서 아라미드 종이에 적용되는 중합체는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)이다. 사용되는 PET는 디에틸렌 글리콜, 시클로헥산디메탄을, 폴리(에탄올 글리콜), 글루타르산, 아젤라산, 세바스산, 이소프탈산 등을 포함한 다양한 공단량체를 포함할 수 있다. 이들 공단량체 이외에, 트리메스산, 피로멜리트산, 트리메틸올프로판 및 트리메틸올에탄 및 펜타에리트리톨과 같은 분지형성제가 사용될 수 있다. PET는 테레프탈산 또는 그의 저급 알킬에스테르(에킨대, 디메틸 테레프탈레이트) 및 에틸렌 글리콜 또는 이들의 블렌드 또는 혼합물로부터 공지의 중합 기법에 의해 얻을 수 있다. 본 발명에 유용한 다른 폴리에스테르 수지는 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)이다. PEN은 2,6-나프탈렌 디카르복실산 및 에틸렌 글리콜로부터 공지의 중합 기법에 의해 얻어질 수 있다.

본 발명에 사용되는 바람직한 캘린더링된 아라미드 종이는 차등 캘린더링에 의해 제조되었다. 이러한 종이는 상이한 온도를 갖는 가열된 를 사이에서 하나의 캘린더링 단계로 제조되거나, 또는 먼저 시이트의 하나의 표면을 하나의 온도에서 캘린더링한 다음, 반대 표면을 다른 온도에서 캘린더링함으로써 제조될 수 있다. 이러한 온도 차는 직접적으로 아라미드 종이의 반대 표면의 다공성에 차이를 일으키며, 이는 아라미드 종이에 대한 용해된 수지의 개선된 부착성으로 해석된다. 본 발명의 이점을 얻기 위하여는 20°C 이상의 온도 차가 필요하고, 50°C 내지 100°C 이상의 온도 차가 바람직하다. 가열된 률의 온도는 종이의 아라미드 성분의 유리 전이 온도 미만일 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나, 바람직한 방식에서 하나 이상의 가열된 률은 아라미드의 유리 전이 온도이거나 그보다 높을 것이다.

제한하려는 것이 아니라, 본 발명의 적층물을 제조하는 하나의 방법은 2가지의 캘린더링된 아라미드 종이 사이에서 용해된 중합체를 압출한 후 가압하고 금냉시켜 적층물을 형성하는 것이다. 용해된 수지는 임의의 수의 방식으로 아라미드 시이트상으로 압출시킬 수 있다. 예를 들어, 수지를 하나의 캘린더링된 아라미드상으로 압출시킨 다음, 다른 아라미드 시이트로 덮은 다음, 프레스 또는 적층화 률(roll)을 사용하여 적층화할 수 있다. 도 1을 참조하여, 바람직한 방법으로, 용해된 수지를 압출기로부터 슬롯(slot)화 다이(die)(1)로 공급한다. 슬롯화 다이는 용해된 수지의 시이트가 수평 적층화 률 세트(2)로 하향 압출되도록 배향된다. 아라미드 종이(3)의 두 공급 률은 적층화 률에 아라미드 종이의 별개의 두 웹(4)을 제공하고, 웹 및 용해된 수지의 시이트는 모두 적층화 률의 닌(nip)에서 두 웹 사이에 위치된 수지와 만난다. 률은 웹 및 수지를 함께 통합하고, 통합된 적층물을 냉각된 률 세트(5)를 사용하여 금냉시킨다. 또 다르게는, 수평 적층화 률(2)은 적층물을 통합시키면서 금냉시키도록 냉각될 수 있다. 그 다음, 적층물은 용도에 필요한 대로 적당한 크기로 절단될 수 있다.

본 발명의 다른 실시양태에서, 용해된 중합체의 혼합물은 두 아라미드 종이 사이에 상이한 중합체를 적층시키는 방식으로 압출될 수 있다. 예를 들어, 중합체 층은 3층, 예를 들어 순서대로 제1 고유 점도를 갖는 PET 중합체 층, 제2 고유 점도를 갖는 PET 중합체 층, 및 제1 층과 동일한 고유 점도를 갖는 제3 PET 중합체 층으로 이루어질 수 있었다. 이러한 식으로, 아라미드 시이트에 더 친화성을 갖는 PET 중합체는 아라미드 시이트에 덜 친화성을 갖는 PET 중합체를 적층물내에도 입시키도록 사용될 수 있다.

본 발명의 적층물은 두께가 5 내지 25밀, 예를 들어 5 내지 20밀이고, 횡방향 및 기계방향에서의 파단 신도가 40% 이상이다. 또한, 이를 적층물은 횡방향 및 기계방향에서의 평균 인열 하중이 1.5중량파운드를 초과한다. 이러한 적층물은 적층물내의 임의의 하나의 부직 시이트보다 큰 수지 두께를 갖는 것이 바람직하다.

하기의 실시예에서, 달리 표시하지 않는 한, 모든 부 및 비율은 중량 기준이고, 온도는 섭씨이다. 초기 인열 저항성은 ASTM D1004에 따라 파단신도에 의해 측정되었다. 인열 전파 저항성은 ASTM D1938에 따라 평균 인열 하중에 의해 측정되었다.

실시예

본 실시예는 압출 적층화에 의해 제조된 본 발명의 적층물 대 부착 적층화에 의해 제조된 적층물의 특성을 예시한다. 압출 적층물은 다음과 같이 제조하였다. 폴리(m-페닐렌 이소프탈아미드) 플록 45% 및 폴리(m-페닐렌 이소프탈아미드) 피브리드 55%로 이루어진 아라미드 종이는 통상의 푸르드리니어 제지 공정 및 설비를 사용하여 제조하였다. 그 다음, 종이를 상이한 표면 온도, 특히 360°C 및 250°C에서 작동하는 두 률 사이에서 800pli(1400n/cm)로 캘린더링하여 적층을 위한 차등 캘린더링된 종이를 제조하였다. 두 종이 사이에서 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 폴리에스테르 중합체의 압출 적층화에 의해 아라미드 시이트의 더 다공질인 표면에 중합체를 적용하였다. 이를 압출 적층물을, 2개의 노멕스(Nomex, 등록상표) 타입 416 아라미드 종이 사이에 부착 적층화된 폴리에스테르 필름을 함유하는, 전기 절연에 사용되는 상업적으로 입수 가능한 부착 적층물과 비교하였다.

얻어진 데이터는 압출 적층화에 의해 제조된 본 발명의 적층물이 개선된 인열 전파 저항성(평균 인열 하중이 1.5중량파운드(6.7뉴톤)를 초과한 것으로써 측정됨)과 함께 개선된 초기 인열 전항성(양방향에서의 파단신도가 40%보다 큰 것으로써 측정됨)을 가짐을 나타내었다. 하기 사용된 바와 같이, EL은 압출 적층화를 나타내고, AL은 부착 적층화를 나타내고, MD는 기계방향을 나타내고, XD는 횡방향을 나타낸다. 도 2는 이를 적층물의 파단신도의 개선을 예시하는데, 선 10 및 15는 압출 적층물의 MD 및 XD 값을 나타내고, 선 20 및 25는 부착 적층물의 MD 및 XD 값을 나타낸다.

적층물 유형	AL	EL	AL	EL	AL	EL
아라미드 시이트 두께(밀) (mm)	3	3	3	3	3	3
	0.076	0.076	0.076	0.076	0.076	0.076
중합체 두께(밀) (mm)	5	5	7.5	7.5	10	10
	0.127	0.127	0.191	0.191	0.254	0.254
MD 파단신도(%)	25	50	28	52	31	55
XD 파단신도(%)	26	52	27	54	29	58
MD 평균 인열 하중(lb-f) (N)	1.1	1.9	1.2	2.2	1.9	3.5
	4.9	8.5	5.3	9.8	8.5	15.6
XD 평균 인열 하중(lb-f) (N)	1.4	3.0	1.7	3.3	2.0	4.8
	6.2	13.4	7.6	14.7	8.9	21.4

MD는 기계방향이고, XD는 횡방향임

(57) 청구의 범위

청구항 1.

전체 두께가 5 내지 25밀(0.13 내지 0.64mm)이고 횡방향 및 기계방향에서의 파단신도가 40% 이상이고 횡방향 및 기계방향에서의 평균 인열 하중이 1.5중량파운드(6.7뉴톤)를 초과하는, 아라미드 부직 시이트 및 폴리에스테르 수지를 포함하는 적층물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 두께가 5 내지 20밀(0.13 내지 0.51mm)인 적층물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 하나보다 많은 아라미드 부직 시이트를 갖는 적층물.

청구항 4.

제3항에 있어서, 적층물내 폴리에스테르 수지의 두께가 적층물내 임의의 개별 부직 시이트의 두께보다 큰 적층물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 부직 아라미드 시이트가 종이를 포함하는 적층물.

청구항 6.

제5항에 있어서, 아라미드 부직 시이트가 아라미드 섬유 및 피브리드(fibrid)를 포함하는 아라미드 종이인 적층물.

청구항 7.

제5항에 있어서, 아라미드 종이가 메타페틸렌 이소프탈아미드 플록(floc)을 포함하는 적층물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 폴리에스테르 수지가 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)인 적층물.

청구항 9.

제8항에 있어서, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)가 디에틸렌 클리콜, 시클로헥산디메탄올, 폴리(에틸렌 클리콜), 글루타르산, 아젤라산, 세바스산 및 이소프탈산의 군에서 선택되는 공단량체를 포함하는 적층물.

청구항 10.

제8항에 있어서, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)가 트리메스산, 피로멜리트산, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 웬타에리트리톨의 군에서 선택되는 분자형성제를 포함하는 적층물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 폴리에스테르 수지가 아라미드 종이의 두 부직 시이트 사이에 끼어 있는 적층물.

청구항 12.

제11항에 있어서, 아라미드 종이의 두 부직 시이트 사이에 끼어 있는 폴리에스테르 수지가 수지 층을 포함하는 적층물.

청구항 13.

a) 한쌍의 롤 사이의 넙(nip)으로 두 아라미드 부직 시이트를 제공하고, b) 한쌍의 롤 사이의 넙 이전에 또는 넙내로 두 아라미드 시이트 사이에서 용해된 폴리에스테르 중합체를 압출하고, c) 롤 사이에서 아라미드 시이트 및 용해된 중합체를 통합하여 급냉되지 않은 적층물을 형성하고, d) 급냉되지 않은 적층물을 냉각시킴을 포함하는, 전기 절연에 유용한 적층물의 제조 방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 적층물이 전체 두께 5 내지 25밀(0.13 내지 0.64mm)로 통합되고 급냉되는 방법.

청구항 15.

제13항에 있어서, 용해된 폴리에스테르 중합체가 슬롯(slot) 다이(die)를 통해 압출되는 방법.

청구항 16.

a) 한쌍의 롤 사이의 넙으로 두 아라미드 시이트를 제공하고, b) 한쌍의 롤 사이의 넙 이전에 또는 넙내로 두 아라미드 시이트 사이에서 용해된 폴리에스테르 중합체를 압출하고, c) 롤 사이에서 아라미드 웨브 및 용해된 중합체를 통합하고 급냉시켜 적층물을 형성함을 포함하는, 전기 절연에 유용한 적층물의 제조 방법.

청구항 17.

제16항에 있어서, 적층물이 전체 두께 5 내지 25밀(0.13 내지 0.64mm)로 통합되고 급냉되는 방법.

청구항 18.

제16항에 있어서, 용해된 폴리에스테르 중합체가 슬롯 다이를 통해 압출되는 방법.

청구항 19.

전체 두께가 5 내지 25밀(0.13 내지 0.64mm)이고 횡방향 및 기계방향에서의 파단신도가 40% 이상이고 횡방향 및 기계방향에서의 평균 인열 하중이 1.5중량파운드(6.7뉴톤)를 초과하는, 아라미드 부직 시이트 및 폴리에스테르 수지를 포함하는 유전 절연 적층물을 함유하는 트랜스포머(transformer).

청구항 20.

제19항에 있어서, 두께가 5 내지 20밀(0.13 내지 0.51mm)인 트랜스포머.

요약

본 발명은 전체 두께가 5 내지 25밀(0.13 내지 0.64mm)이고 횡방향 및 기계방향에서의 파단신도가 40% 이상이고 횡방향 및 기계방향에서의 평균 인열 하중이 1.5중량파운드(6.7뉴톤)를 초과하는, 아라미드 부직 시이트 및 폴리에스테르 수지의 적층물에 관한 것이다.

대표도

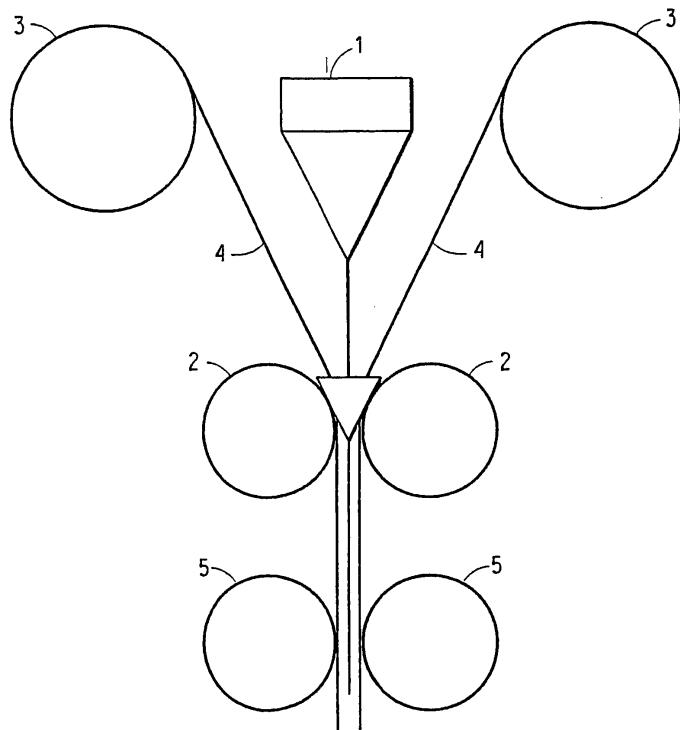
도 1

색인어

아라미드 종이, 적층물, 캘린더링, 폴리에스테르 수지

도면

도면1



도면2

