



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0021808
(43) 공개일자 2008년03월07일

(51) Int. Cl.

C10M 169/04 (2006.01) C10M 171/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7001843

(22) 출원일자 2008년01월23일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년01월23일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/063439

국제출원일자 2006년06월22일

(87) 국제공개번호 WO 2006/136594

국제공개일자 2006년12월28일

(30) 우선권주장

05013534.2 2005년06월23일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

셸 인터내셔널 리써취 마트샤피지 비.브이.

네덜란드왕국 엔엘-2596 에이치알 더 헤이그 카렐
반 바일란트틀란 30

(72) 발명자

힐커 안드레

독일 디-21107 함부르크 호헤-샤르-슈트라쎈 36

놀 폴커 클라우스

독일 디-21107 함부르크 호헤-샤르 슈트라쎈 36

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 전기 오일 제형

(57) 요약

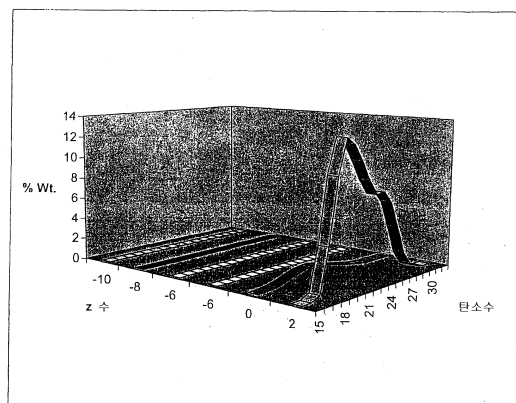
하기를 요건으로 하는 기유 성분 및 첨가제를 함유한 전기 오일 제형:

(i) 80 wt% 이상의 기유 성분은, 80 wt% 초과 파라핀의 파라핀 함량 및 98 wt% 초과 포화물 함량을 가지고, n, n+1, n+2, n+3 및 n+4 탄소수 (이 때 n 은 20 ~ 35 임) 를 갖는 일련의 이소-파라핀을 포함하는 파라핀 기유 임; 및

(ii) 항-산화 첨가제;

여기서, 상기 기유 성분의 인화점은 ISO 2592 에 의해 측정시 170℃ 이상임.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

하기를 요건으로 하는 기유 성분 및 첨가제를 함유한 전기 오일 제형:

(i) 80 wt% 이상의 기유 성분은, 80 wt% 초과 파라핀의 파라핀 함량 및 98 wt% 초과 포화물 함량을 가지고, n, n+1, n+2, n+3 및 n+4 탄소수 (이 때 n 은 20 ~ 35 임) 를 갖는 일련의 이소-파라핀을 포함하는 파라핀 기유임; 및

(ii) 항-산화 첨가제;

여기서, 상기 기유 성분의 인화점은 ISO 2592 에 의해 측정시 170℃ 이상임.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 파라핀계 기유가 40℃에서 1 ~ 200mm²/sec 의 동점도를 갖는 제형.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 파라핀계 기유가 40℃에서 1 ~ 15mm²/sec 의 동점도, -30℃ 미만의 유동점을 갖고, 이 제형이 0.05 ~ 10 wt%의 방향족 화합물을 포함하는 제형.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 파라핀계 기유가 피셔-트롭시(Fischer-Tropsch) 유래 왁스를 수소화이성질화한 후, 탈랍함으로써 획득되는 제형.

청구항 5

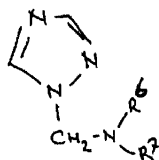
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 항-산화 첨가제가 유일한 첨가제이고, 이의 함량이 0.04 ~ 0.4 wt%인 제형.

청구항 6

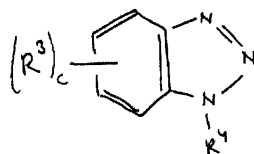
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 또한 구리 패시베이터(copper passivator) 첨가제가 존재하는 제형.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 구리 패시베이터가 화학식 (II)에 따른 화합물이거나 화학식 (III)로 나타내는 임의 치환된 벤조트리아졸 화합물인 제형:

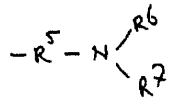


(II)



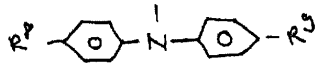
(III)

(식 중, R^4 은 수소 또는 하기 화학식 (IV)로 나타내는 기:



(IV)

또는 하기 화학식 (V) 일수 있다.



(V)

여기서,

c 는 0, 1, 2 또는 3이고;

R^3 은 직쇄 또는 분기 C_{1-4} 알킬기이고; R^5 는 메틸렌 또는 에틸렌기이고; R^6 및 R^7 은 수소 또는 동일하거나 상이하게 탄소수 1~18 의 직쇄 또는 분기 알킬기이고, 바람직하게 탄소수 1~12 의 분기 알킬기이고; R^8 및 R^9 는 동일하거나 상이하게 탄소수 3~15의 알킬기임).

청구항 8

제 7 항에 있어서, R^3 은 메틸 또는 에틸이고 c 는 1 또는 2 인 제형.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 항-산화 첨가제는 페놀성 또는 아민 항산화제인 제형.

청구항 10

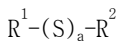
제 9 항에 있어서, 10 mg/kg ~ 0.3 wt%의 디-t-부틸화 히드록시톨루엔 항-산화 첨가제가 존재하는 제형.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 1 ~ 1000 mg/kg 의 황 또는 인 함유 첨가제를 포함하는 제형.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 황 함유 첨가제가 하기 화학식으로 나타내는 제형:



(식 중,

a 는 2, 3, 4 또는 5이고; R^1 및 R^2 은 동일하거나 상이해도 되고 각각은 탄소수 1 ~ 22 인 직쇄 또는 분기 알킬기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기, 탄소수 7 ~ 20의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 ~ 20의 아릴알킬기일 수 있음).

청구항 13

제 12 항에 있어서, 유기 폴리 설파이드의 함량이 50 ~ 800 mg/kg인 제형.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에서, 제형내에 4 wt% 미만의 황 함량을 갖는 제형.

청구항 15

기유 성분을 클레이 처리하고, 항-산화 첨가제 및 구리패시베이터를 존재한다면, 클레이 처리 이후 첨가하는 제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 전기 오일 제형의 제조 방법.

청구항 16

전기 오일로서의 제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 따른 제형의 용도.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 0℃ 미만의 온도에서 매년 10회 초과로 움직이는 적용에서, 상기 적용의 작동시 오일의 온도가 0℃ 초과인 용도.

청구항 18

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서, 전기 오일이 변압기 적용에서 변압기 오일로서 사용되는 용도.

청구항 19

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서, 전기 오일이 스위치 기어 적용에서 스위치 기어 오일로서 사용되는 용도.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 기유 및 첨가제를 함유한 전기 오일 제형에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> US-A-6790386 은 이소-파라핀 기유 및 첨가제를 함유한 유전성 유체를 개시하고 있다. 이소-파라핀 기유는 파라핀계 진공 원료의 수소처리, 수소화이성질화 및 수소화에 의해 제조된다.
- <3> US-A-5912212 는 수소화분해된 파라핀계 미네랄 기유, 3-메틸-5-tert-부틸-4-히드록시 프로피온산 에스테르, 디옥틸아미노메틸톨릴-트리아졸 및 디라우릴티오디프로피오네이트로 이루어진 산화 안정성 오일 윤활 제형을 개시하고 있다. 상기 오일은 산화 안정성이 크다.
- <4> WO-A-02070629 는 피셔-트롭시(Fischer-Tropsch) 공정에 의해 왁스로부터 이소-파라핀계 기유를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 상기 공개 문헌에 의하면, 100℃ 에서의 동점도가 2 ~ 9 cSt 인 기유를 전기 오일 또는 변압기 오일 등의 제형에서 기유로 사용할 수 있다.
- <5> WO-A-02070629 에 기재된 피셔-트롭시법으로 유래 기유의 특성을 갖는 기유를 이용하여 전기 오일을 제조하려는 요구가 있다. 주된 이유는 상기 기유가 비교적 간단한 상기 기유 제조 공정과 더불어, 미네랄 원유로부터 제조한 유사한 오일에 비해 탁월한 저온 특성을 갖기 때문이다.
- <6> 전기 오일 제형을 용도에 맞게 사용할 수 있으면 일정한 특성을 요한다. 통상적인 요건은 슬러지 형성이 적고, 산화 안정성이 크며 냉각 유동(cold flow) 특성이 그 목적하는 용도에 적합하고, 인화점이 그 목적하는 용도에 적합하며, 승온에서의 지속적인 시험 후에도 유전손실도가 낮게 유지되어야 한다는 점이다. 특히 승온에서의 고성능을 요하고 전기 오일 제형에서 승온 피크 온도가 발생하는 경우의 적용에 있어서, 매우 높은 인화점이 요구된다. 동시에 상기 제형은 여전히 양호한 저온 성능을 보유해야 한다.
- <7> 나아가 본 출원인은 상기 합성 이소-파라핀 기유로부터 출발하여 전기 오일 제형을 제조하는 것이 미네랄 기재의 파라핀계 기유로부터 출발하는 것에 비해 수월하지 않음을 발견하였다. 본 발명의 목적은 그 용도에 적합한 특성을 지닌 전기 오일 제형을 제공하는 것이다. 이 목적은 하기 오일 제형으로서 달성되었다.

발명의 상세한 설명

<8> 발명의 개요

<9> 하기를 요건으로 하는 기유 성분 및 첨가제를 함유한 전기 오일 제형:

<10> 하기를 요건으로 하는 기유 성분 및 첨가제를 함유한 전기 오일 제형:

<11> (i) 80 wt% 이상의 기유 성분은, 80 wt% 초과 파라핀의 파라핀 함량 및 98 wt% 초과 포화물 함량을 가지고, n, n+1, n+2, n+3 및 n+4 탄소수 (이 때 n 은 20 ~ 35 임) 를 갖는 일련의 이소-파라핀을 포함하는 파라핀 기유임; 및

<12> (ii) 항-산화 첨가제;

<13> 여기서, 상기 기유 성분의 인화점은 ISO 2592 에 의해 측정시 170℃ 이상임.

실시예

<80> 본 발명은 하기에 한정하지 않는 실시예로 예시하여 설명할 것이다. 실시예에서, 4개의 상이한 유형의 기유를 만들어 사용하였다: GTL BO라 언급되는 하나의 피셔-트롭쉬 유래 기유, 나프텐계-1 및 나프텐계-2으로 명칭되는 두개의 나프텐계유형 기유 및 미네랄 파라핀계 기유. 상기 기유의 특성은 표 1 에 나열하였다.

표 1

기유			GTL BO-1	GTL BO-2	GTL BO-3	나프텐계-1	나프텐계-2	파라핀계-1	파라핀계-2
Vk@100℃	ASTM D445	mm ² /s	2.4	4.0	7.8	2.1	2.1	2.2	8.3
Vk@40℃	ASTM D445	mm ² /s	7.9			8.8	7.8	8.0	75.1
VI	ASTM D2270		126	135	148	<0	47	88	73
유동점	ASTM D5950	℃	-51	-30	-24	-60	-60	-15	-18
인화점	ASTM D92	℃	192	228	274	147	154	186	232
FD/FI 방법에 의한 파라핀		(wt%)	90.7	92.3	90.8				
탄소 분산			도1참조 (*)		도2참조 (*)				
염기성 질소	ISO 3771 mod	mg/kg				4	<1	1	3
황	ISO 14596	%m	<0.001			0.075	0.001	0.015	0.021
색	ASTM D2049		L0.5			L0.5	L0.5	L0.5	L1.5
28일후 생분해	ISO 14593	%	60						

(*) 전계 탈리/전계 이온화(FD/FI) 기술에 의해 측정된 탄소수당 탄소 분산, 단 Z=2는 이소 및 노르말 파라핀을 나타내고, Z=0 는 1-고리 나프텐계 화합물, Z=-2 은 2-고리 나프텐계 화합물, Z=-4는 3-고리 나프텐계 화합물 등을 나타낸다.

<82> 실시예 1

<83> 표 1의 GTL 기유-1, 나프텐계-1, 및 미네랄 파라핀계 기유-1 을 출발물질로 하여, 표 2의 첨가 배합 1-8 에 따라 5개의 다른 오일 혼합물을 제조하였다. 상기 모든 오일 혼합물에 대해 슬러지 형성은 164h/120℃에서 산화 시험 IEC 61125 C 에 따라 측정하였다. 상기 값이 낮을수록 더 적은 슬러지 값이 발견되었다. 상기 결과는 또한 표 2에 나타내었다.

표 2

<84>

IEC 61125 C 에 따른 슬러지 형성									
첨가 배합		1	2	3	4	5	6	7	8
디벤질디설파이드	mg/kg	-	-	200	200	200	200		
1-[비스(2-에틸헥실)-아미노메틸]벤조트리아졸(R eomet38S)	mg/kg	-	10	-	10	10		10	
항산화제 BHT	%m	-	-	-	-	0.08	0.08	0.08	0.3
나프텐계 기유	슬러지	1.700	1.530	0.561	0.281	0.295			
파라핀계 기유-1	슬러지	3.340	2.440	0.209	0.086	<0.006			
GTL 기유-1	슬러지	0.085	0.023	0.043	0.071	0.006	0.006	0.006	<0.006

<85>

상기의 첨가 배합 1-5 에 따른 상기 모든 오일 혼합물은 또한 164h/120℃에서의 산화 시험 IEC 61125 C 를 이용하여 총 산도를 측정하였다. 이 값이 더 작을수록 더 적은 산 화합물이 형성되고, 오일 제형이 더 산화적으로 안정하였다. 이 결과를 표 3 에 나타내었다.

표 3

<86>

첨가 배합		1	2	3	4	5	6	7	8
디벤질디설파이드	mg/kg	-	-	200	200	200	200		
1-[비스(2-에틸헥실)-아미노메틸]벤조트리아졸	mg/kg	-	10	-	10	10		10	
항산화제 BHT	Wt%	-	-	-	-	0.08	0.08	0.08	0.3
IEC 61125 C 에 따른 총산도									
나프텐계 기유-1	Mg KOH/g	4.14	3.87	1.59	0.83	1.02			
파라핀계 기유-1	Mg KOH/g	9.12	6.78	0.78	0.38	0.02			
GTL 기유-1	Mg KOH/g	13.67	10.55	12.65	12.57	0.10	<0.01	<0.01	0.02

<87>

실시예 2

<88>

4 오일 혼합물을 표 4에 나타낸 배합에 따라 제조하였다. 두 오일 혼합물을 Sued Chemie, Muenchen (D)로부터 입수가 가능한 Tonsil 411 클레이로 클레이 처리를 실시하였다. 항산화제 및 구리 패시베이터 첨가제는 클레이 처리 후에 첨가시켰다. 오일 혼합물의 특성을 측정하고 오일 혼합물을 500h/120℃에서 IEC 산화 시험을 실시하였다.

표 4

<89>

시료 식별			U	V	X	Y	Z	W
GTL 기유-1	wt%		99.61	99.3	99.68	-	94.68	-
나프텐계-1	wt%				-	99.68		94.68
미네랄 파라핀계 기유-1	wt%				-	-	5.00	5.00
디벤질디설파이드	wt%		0.09	0.4	0.02	0.02	0.02	0.02
클레이 처리(Tonsil)	%				-	-	1	1
1-[비스(2-에틸헥실)아미노메틸]-벤조트리아졸	mg/kg		10	10	10	10	10	10
항산화제BHT	wt%		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
오일 혼합물 특성			U	V	X	Y	Z	W
인화점		ISO 2719			160	145	160	145
유동점	℃	DIN ISO 3016			<-60	<-60	-51	-54
동점도 -30℃	mm ² /s	DIN 51562			341	1140	368	1210
동점도 40℃	mm ² /s	DIN 51562			8	8.7	8	9

동점도 100℃	mm ² /s	DIN 51562			2.4	2.2	2.4	2.2
파괴 전압	kV	VDE 0370-5					84	
유전 손실도 90℃		VDE 0370-1					0.0002	
KORRO. SULFUR Ag/100℃		DIN 53 353	실패 (*)	실패 (**)			통과	통과
IEC 산화 시험 500h/120℃:IEC 61125/C								
-500h/120℃ 시험 후 총산도	mgKOH/g	IEC 61125/C			<0.01	0.69	0.02	0.41
-500h/120℃ 시험 후 슬러지	m%	IEC 61125/C			<0.006	0.202	<0.006	0.043
-500h/120℃ 시험 후 유전 손실도		IEC 61125/C			0.0015	0.1021	<0.0035	0.1017
(*) 연회색 변색								
(**) 회색 변색								

<90> 표 4 는 피서-트롭시 유래 기유에 기초한 오일 제형이 우수한 산화 안정성을 가지고 -30℃ 에서 저점도를 갖는 것을 나타내었다. 표 4 의 혼합물 Z의 가스 발생 경향은 표 5 에 예시된 바와 같이 방향족 용매를 첨가함으로써 향상시킬 수 있었다.

표 5

시료 식별		Z	Z'
GTL 기유-1	wt%	94.68	94.18
미네랄 파라핀계 기유-1	wt%	5.00	5.00
디벤질디설파이드	wt%	0.02	0.02
클레이 처리(Tonsil)	wt%	1	1
1-[비스(2-에틸헥실)아미노-메틸]벤조트리아졸	Mg/Kg	10	10
Shellsol A 150 (방향족 탄화수소 용매)	wt%		0.5
항산화제 BHT	wt%	0.30	0.30
BS 5797에 따라 측정된 가스 발생 경향	mm ³ /분	>0	-8.9

<92> 실시예 3

<93> 세개 오일 제형 A ~ C는 표 6 에 나열된 제형에 따라 표 1 의 GTL 기유 1, 2 및 3 을 이용하여 제조하였다. 오일 제형 A ~ C은 Sued Chemie, Munchen (D)로 부터 제조된 Tonsil 411 클레이를 이용하여 클레이 처리시켰다. 항산화제 및 구리 패시베이터 첨가제는 클레이 처리후에 첨가하였다.

<94> 오일은 표 6 에 나열된 시험 방법으로 시험하였다. 이 결과는 전기 오일로서 사용하기 위해 우수한 오일을 나타내었다.

표 6

시료 식별			오일 A	오일 B	오일 C
제형					
GTL B0-1	wt%		94.7		
GTL B0-2	wt%			98.7	
GTL B0-3	wt%				98.7
파라핀계-기유 1	wt%		5.0		
파라핀계-기유 2	wt%			1.0	1.0
디벤질디설파이드	mg/kg		200	200	200
1-[비스(2-에틸헥실)아미노메틸]벤조트리아졸	mg/kg		10	10	10
아이놀 861805	%		0.3	0.3	0.30.3
시험 결과					
시험	단위	방법			
인하점	℃	ISO 2592	160	226	263

유동점	℃	DIN ISO 3016	-51	-30	-18
동점도 40℃	mm ² /s	DIN 51562	7.8	17.5	측정불가
동점도 100℃	mm ² /s	DIN 51562	2.4	4.1	7.8
IEC 산화 시험 500h/120℃ IEC 61125/C					
-총산도	mgKOH/g		0.02	0.02	0.04
-슬러지	Gew. %		<0.006	<0.008	<0.007
-유전 손실도 90℃			0.0035	0.0004	0.0004

<96> 실시예 4

<97> 4개 오일 혼합물은 ISO 14593에 따른 이의 생분해성을 시험하였다. 이 결과는 표 7에 나타내었다. 표 7에서 보듯이, IEC 60296 항목에 따라 변압기 오일에 사용하기 위한 생분해가능한 기유 또는 기유 혼합물이 제공되는 것을 볼 수 있다. 에스테르 기유만을 사용한 오일 제형은 40℃에서 동점도 항목을 만족시키지 않았다.

<98> 이는 표준 에스테르 기유가 대개 피서-트롭시 유래 기유보다 제조하는데 어렵고, 고가이기 때문에, 유리하다.

표 7

분류			오일	GTL BO-1	GTL BO-1/ BO-1/ 에스테르	에스테르 제형	IEC 60296 변압기 오일	IEC 61099 유형 T1
제형								
GTL BO-1			99.92	100.0	80.0	60.0		
다벤질디설퍼이드	%		200					
1-[비스(2-에틸헥실)아미노메틸]-	ppm		10					
벤조트리아졸	ppm							
펜타에리트리테트라페트사우어에스테르 (C ₆ -C ₁₀) (CAS 68987-94-0)	wt%		0.08	20.0	40.0	99.7	99.7	99.7
황산화제 BHT		방법						
시험		ISO 2719	160	>160	>160	265	min. 135	min. 250
인화점	°C	DIN ISO 3016	-51	-51	-52	-54	max. -40	max. -45
유동점	°C	DIN 51562	7.8	7.8	9.8	12.5	max. 12	max. 35
동점도 40 °C	mm ² /s	DIN 51562	2.4	2.4	2.7	3.3		
동점도 100 °C	mm ² /s	VDE 0370-1	0.0010			0.0100	max. 0.005	
유전손실도 90°C	kV	IEC 61156	> 70			82	min. 70	min. 45
파괴 전압	mgKOH/g	IEC 61125/C	0.10			82	min. 70	min. 45
IEC 산화 시험 164h/120°C	Gew. %		0.006			0.04	max. 1.2	max. 0.3
- 총산도	%	ISO 14593		60	63	70	max. 0.8	max. 0.01
- 슬러지								
28일 후 침전물								

도면의 간단한 설명

도 1 및 도 2 는 실시예에서 사용되는 두 가지 피서-트롭시 유래 기유의 탄소 분산을 나타낸다.

발명의 상세한 설명

기유 성분은, 80 wt% 초과 파라핀의 파라핀 함량 및 98 wt% 초과 포화물 함량을 가지고, n, n+1, n+2, n+3 및 n+4 탄소수 (이 때 n 은 20 ~ 35 임) 를 갖는 일련의 이소-파라핀을 포함하는 파라핀 기유이다. 바람직하게, IP386 으로 측정된 기유의 포화물 함량은 바람직하게는 98 wt% 초과, 더욱 바람직하게는 99 wt% 초과, 보다 더 바람직하게는 99.5 wt% 초과이다. 또한 상기 기유는 바람직하게는 나프텐계 화합물의 함량이 0 ~ 20%, 바람직하게는 1 ~ 20 wt% 이다. 상기 기유는, 예컨대 산화 안정성을 개선하고자 할 때 상기 나열된 첨가제에 대해 우수한 첨가제 반응성을 갖는 것으로 나타났다. 기유는 바람직하게는 40°C에서의 동점도가 1 ~ 200 mm²/sec, 더욱 바람직하게는 1 ~ 50 mm²/sec, 보다 더 바람직하게는 1 ~ 15 mm²/sec이다. 기유는 적절하게는 100°C 에서의 동점도가 2 ~ 50 mm²/sec, 더욱 바람직하게는 2 ~ 25 mm²/sec, 가장 바람직하게는 2 ~ 10 mm²/sec이다. 더욱 바람직하게, 오일 제형을 변압기 오일로 사용할 경우, 기유는 바람직하게는 40°C 에서의 동점도가 5 ~ 15 mm²/sec이다. 전기 오일을 저온 스위치기어 오일로 사용할 경우, 40°C 에서의 기유

점도는 바람직하게는 1 ~ 15, 더욱 바람직하게는 1 ~ 4 mm²/sec이다. 기유의 유동점은 바람직하게는 -30℃ 미만이다.

- <17> ASTM D92 로 측정된 기유의 인화점은 170℃ 이상, 바람직하게는 175℃ 초과, 더욱 바람직하게는 180℃ 초과이다. 기유의 인화점은 오일의 용도에 좌우된다. 본 출원인은 청구된 기유의 인화점이 주어진 점도에서 미네랄 오일 유래의 기유에 비해 유리하게 높다는 것을 발견하였다. 이는 이소파라핀계 성분의 존재가 휘발성을 증가시키며 따라서 인화점을 낮춘다는 점에서 놀라운 것이다. 특히 250℃ 초과인 인화점을 갖는 6 mm²/sec 초과인 vk100 을 갖는 기유는 내화성 전기 오일 제형에 유리하게 사용가능하다. 본 발명에 따른 기유 성분의 비교적 낮은 점도에서의 높은 인화점은, 저온 성능 및 개선된 내산화성 모두를 갖춘 전기 오일 제형을 제조할 수 있게 한다. 이는 높은 전체 온도 노출이 일어나는 경우 및/또는 전기 오일에서 높은 피크 온도 혹은 이른바 열점이 발생하는 경우 및/또는 nth2e 전기 오일 제형을 포함한 장치의 열교환 용량 또는 크기의 제한으로 인하여 전기 오일에 의해 온도 증가가 쉽게 지연되지 못하는 경우의 용도에 있어서 특히 중요하다. 상기 장치 또는 적용의 예는 소규모 고용량 변압기, 또는 안전 스위치이다. 나프텐계 화합물의 함량 및 상기 연속된 일련의 이소-파라핀의 존재는 전계 탈리/전계 이온화 (FD/FI) 기술에 의해 측정가능하다. 이 기술에서, 고성능 액체 크로마토그래피 (HPLC) 법 IP368/01 (여기서 이동상으로서 상기 방법에서 설명하듯이 헥산 대신에 펜탄을 사용함) 을 이용함으로써 오일 시료를 우선 극성 (방향족) 상 및 비극성 (포화물) 상으로 분리한다.
- <18> 이어서 포화물 및 방향족 분획을 전계 탈리/전계 이온화 (FD/FI) 계면을 갖춘 Finnigan MAT90 질량분석기를 이용하여 분석하는데, 여기서 FI ("소프트" 이온화 기술) 를 이용하여 탄소 수 및 수소 결핍에 의해 탄화수소 유형을 결정한다.
- <19> 질량 분석에 있어서 화합물의 유형 분류는 형성되는 특징적인 이온에 의해 결정되고 이는 통상적으로 "z 값" 으로 분류된다. 이는 모든 탄화수소 종에 대한 일반식으로 주어진다: C_nH_{2n+z}. 포화물 상을 방향족 상과 별도로 분석하므로, 동일한 화학량론 또는 n-값을 갖는 상이한 이소-파라핀의 함량을 측정할 수 있다. 질량분석기의 결과를 시판중인 소프트웨어 (poly 32; Sierra Analytics LLC로부터 입수 가능, 3453 Dragoo Park Drive, Modesto, California GA95350 USA) 를 이용하여 처리함으로써 각 탄화수소 유형의 상대 비율을 결정한다.
- <20> 상술한 바와 같이 연속적인 이소-파라핀계 시리즈를 갖는 기유는 바람직하게는 파라핀계 왁스의 수소화이성질화에 의해 수득되며, 이후 바람직하게는 용매 또는 촉매성 탈랍과 같은 일종의 탈랍 처리를 한다. 상기 파라핀계 왁스는 슬랙 왁스일 수 있다. 더욱 바람직하게 파라핀계 왁스는, 그 순도 및 고 파라핀계 함량 및 원하는 분자량 범위 내에서 n, n+1, n+2, n+3 및 n+4 탄소수를 갖는 연속된 일련의 이소-파라핀을 함유한 제품을 생산할 수 있다는 점에서 피셔-트롭시법으로 유도된 왁스일 수 있다. 본원에 기재된 피셔-트롭시 왁스로부터 유래된 기유는 본원에서 피셔-트롭시법으로 유도된 기유라 부른다.
- <21> 예컨대 상술한 피셔-트롭시 유래 기유를 제조하는데 이용가능한 피셔-트롭시 공정의 예로는, 이른바 Sasol 사의 상업적인 슬러리 증류(Slurry Phase Distillate) 기술, Shell Middle Distillate Synthesis 공정 및 "AGC-21" Exxon Mobil 공정이 있다. 이들 및 기타 공정은, 예를 들어, EP-A-776959, EP-A-668342, US-A-4943672, US-A-5059299, WO-A-9934917 및 WO-A-9920720 에 더 상세히 설명되어 있다. 통상적으로 이러한 피셔-트롭시 합성 생성물은 1 ~ 100, 심지어는 100 초과인 탄소수를 갖는 탄화수소를 포함한다. 상기 탄화수소 생성물은 노말 파라핀, 이소-파라핀, 산화 생성물 및 불포화 생성물을 포함한다.
- <22> 기유가 목적하는 이소-파라핀계 생성물 중 하나일 경우, 비교적 중질의 피셔-트롭시 유래 공급물을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 상기 비교적 중질의 피셔-트롭시 유래 공급물은 30 개 이상의 탄소수를 갖는 화합물을 30 wt% 이상, 바람직하게는 50 wt% 이상, 더욱 바람직하게는 55 wt% 이상 포함한다. 추가로 피셔-트롭시 유래 공급물의 60 이상의 탄소수를 갖는 화합물과 30 이상의 탄소수를 갖는 화합물의 중량비는 바람직하게는 0.2 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.4 이상이며, 가장 바람직하게는 0.55 이상이다. 바람직하게, 피셔-트롭시 유래 공급물은 ASF-알파 값 (Anderson-Schulz-Flory 사슬 연장 지수) 이 0.925 이상, 바람직하게는 0.935 이상, 더욱 바람직하게는 0.945 이상, 보다 더 바람직하게는 0.955 이상인 C₂₀⁺ 분획을 포함한다. 상기 피셔-트롭시 유래 공급물은 상술한 바와 같이 비교적 중질의 피셔-트롭시 생성물을 산출하는 임의의 공정으로 수득 가능하다. 모든 피셔-트롭시 공정이 그와 같은 중질의 생성물을 산출하는 것은 아니다. 적절한 피셔-트

롭시 공정의 예는 WO-A-9934917 에 기재되어 있다.

- <23> 피셔-트롭시법으로 유도된 생성물은 황 및 질소 함유 화합물을 함유하지 않거나 거의 함유하지 않는다. 이는 거의 불순물을 함유하지 않은 합성 기체를 이용하는 피셔-트롭시 반응으로부터 유도된 생성물의 경우에 통상적이다. 황 및 질소 수준은 일반적으로 검출 한계 미만으로, 그 한계는 현재 황의 경우 5 mg/kg 이고 질소의 경우 1 mg/kg 이다.
- <24> 본 방법은 일반적으로 피셔-트롭시 합성, 수소화이성질화 단계 및 임의로 유동점 감소하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 수소화이성질화 단계 및 임의로 유동점 감소하는 단계는 다음과 같이 수행한다:
- <25> (a) 피셔-트롭시 생성물을 수소화분해/수소화이성질화하는 단계,
- <26> (b) 단계 (a) 의 생성물을 하나 이상의 증류 연료 분획 및 기유 또는 기유 중간체 분획으로 분리하는 단계.
- <27> 단계 (b) 에서 수득된 기유의 점도 및 유동점이 목적인 바와 같다면, 추가 공정이 필요하지 않고, 상기 오일은 본 발명의 기유로서 사용할 수 있다. 필요하다면, 기유 중간체 분획의 유동점이 단계 (b)에서 수득된 오일의 용매 탈탈하거나 바람직하게 촉매성 탈탈의 방법에 의해 단계 (c)에서 추가로 감소시켜 바람직한 저온 유동점을 갖는 오일을 얻을 수 있다. 목적하는 기유의 점도는 중간체 기유 분획 또는 탈탈 오일로부터 증류를 통해, 요구되는 점성에 해당하는 적합한 비등 범위의 생성물을 단리함에 따라 수득할 수 있다. 증류는 진공 증류 공정이 적합할 수 있다.
- <28> 단계 (a)의 수소화전환/수소화이성질화는 수소 및 촉매의 존재하에 바람직하게 수행되며, 일부가 하기에 더욱 상세하게 기재되는, 이 반응에 적합한 촉매는 종래 기술의 하나로 공지된 것에서 선택될 수 있다. 촉매는 대체로 종래기술에 공지된 임의 촉매로 파라핀계 분자를 이성질화하는 데 적합한 것일 수 있다. 일반적으로 적합한 수소화전환/수소화이성질화 촉매는 내화성 산화물 담체, 예를 들어 비정질 실리카 알루미늄(ASA), 알루미늄, 불화 알루미늄, 분자체(molecular sieves)(제올라이트) 또는 이의 2 종 이상의 혼합물상에 지지된 수소화 성분을 포함하는 것이다. 본 발명에 있어서, 수소화전환/수소화이성질화 단계에 적용되는 바람직한 촉매의 한가지 유형은 수소화 성분으로서 백금 및/또는 팔라듐을 포함하는 수소화전환/수소화이성질화 촉매이다. 비정질 실리카-알루미늄(ASA) 담체상에 지지된 백금 및 팔라듐을 포함하는 수소화전환/수소화이성질화 촉매가 매우 바람직하다. 백금 및/또는 팔라듐은 담체의 총질량에 대해 원소로서 측정하여 적합하게 0.1 ~ 5.0 중량%이고, 더욱 바람직하게 0.2 ~ 2.0중량%의 양으로 존재한다. 백금과 팔라듐이 둘다 존재한다면, 팔라듐에 대한 백금의 중량비는 광범위하게 다양할 수 있지만 적합하게는 0.05 ~ 10의 범위내, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 5 범위이다. ASA 촉매에 적합한 귀금속의 예로는 예를 들어, WO-A-9410264 및 EP-A-0582347에 기재되어 있다. 기타 적합한 귀금속계 촉매, 예를 들어, 불화 알루미늄 담체상에 백금은 예를 들어, US-A-5059299 및 WO-A-9220759에 기재되어 있다.
- <29> 적합한 수소화전환/수소화이성질화 촉매의 두번째 유형은 수소화 성분으로서 하나 이상의 VIB 족 금속, 바람직하게는 텅스텐 및/또는 몰리브덴, 및 하나 이상의 VIII족 비귀금속, 바람직하게는 니켈 및/또는 코발트를 포함하는 것이다. 양쪽 금속 모두는 산화물, 설파이드 또는 이의 조합으로서 존재될 것이다. VIB 족 금속은 담체의 총중량에 대하여, 원소로서 측정하여, 바람직하게는 1 ~ 35 중량%의 양, 더욱 바람직하게는 5 ~ 30 중량%의 양으로 존재한다. VIII 족 비귀금속은 담체의 총중량에 대하여, 원소로서 측정하여, 바람직하게 1 ~ 25 중량%의 양, 더욱 바람직하게 2 ~ 15 중량%의 양으로 존재한다. 특히 적합하게 알려진 이 유형의 수소화전환 촉매는 불화 알루미늄에 지지된 니켈 및 텅스텐을 포함하는 촉매이다.
- <30> 상기 비귀금속계 촉매는 바람직하게 이의 설파이드화 형태로 사용된다. 사용시 촉매의 설파이드화 형태를 유지하기 위해, 일부 황이 공급물에 존재하는 것이 필요하다. 공급물내에 황이 바람직하게는 10 mg/kg 이상이고, 더욱 바람직하게는 50 ~ 150 mg/kg 존재한다.
- <31> 비-설파이드화 형태로 사용할 수 있는 바람직한 촉매는 산성 지지체에 지지된, 구리와 같은 IB족 금속과 결합한 VIII 족 비귀금속, 예를 들어, 철, 니켈을 포함한다. 구리는 바람직하게는 파라핀의 메탄으로의 수소분해를 억제하기 위해 존재한다. 촉매는 수분 흡수에 의해 측정된 공극 부피가 0.35 ~ 1.10 ml/g 인 범위가 바람직하고, BET 질소 흡수에 의해 측정된 표면적이 200 ~ 500 m²/g 이 바람직하고, 벌크 밀도는 0.4 ~ 1.0 g/ml를 가진다. 촉매 지지체는 바람직하게 비정질 실리카-알루미늄이고, 여기서 알루미늄은 5 ~ 96 wt%의 넓은 범위 내이고, 바람직하게는 20 ~ 85 wt%의 범위내로 존재한다. SiO₂로서 실리카 함량은 바람직하게 15 ~ 80 wt%이다. 또한, 지지체는 알루미늄, 실리카, IVA 족 금속 산화물, 및 클레이, 마그네시아 등의 여러 유형, 바

람직하게 알루미늄이나 또는 실리카와 같은 바인더의 소량, 예를 들어, 20 ~ 30 wt% 가 포함될 수 있다.

- <32> 비정질 실리카-알루미늄 마이크로스피어의 제조는 문헌 [Ryland, Lloyd B., Tamele, M. W., 및 Wilson, J.N., Cracking Catalysts, *Catalysis*: volume VII, Ed. Paul H. Emmett, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960, pp. 5-9]에 기재되어 있다.
- <33> 촉매는 용액으로부터 금속을 지지체상에 공-함침, 100 ~ 150 °C 에서 건조, 200 ~ 550 °C에서, 공기중에서 소성 함으로써 제조한다. VIII 족 금속은 약 15 wt% 이하의 양으로, 바람직하게 1 ~ 12 wt% 로 존재하는 반면, IB 족 금속은, 통상적으로 VIII족 금속에 대해 더 소량, 예를 들어, 1: 2 ~ 약 1: 20 중량비로 존재한다.
- <34> 통상적인 촉매는 하기와 같이 나타낸다:
- | | | |
|------|--|-----------------------------|
| <35> | Ni, wt% | 2.5 ~ 3.5 |
| <36> | Cu, wt% | 0.25 ~ 0.35 |
| <37> | Al ₂ O ₃ -SiO ₂ wt% | 65 ~ 75 |
| <38> | Al ₂ O ₃ (바인더) wt% | 25 ~ 30 |
| <39> | 표면적 | 290 ~ 325 m ² /g |
| <40> | 공극 부피(Hg) | 0.35 ~ 0.45 ml/g |
| <41> | 벌크 밀도 | 0.58 ~ 0.68 g/ml |
- <42> 적합한 수소화전환/수소화이성질화 촉매의 또 다른 분류는 수소화 성분으로서 하나 이상의 VIII 족 금속 성분, 바람직하게는, Pt 및/또는 Pd를 적합하게 포함하는 분자체 유형의 물질에 기초한 것이다. 이어서, 적합한 제올라이트 및 기타 알루미늄실리케이트 물질은 제올라이트 베타(Zeolite beta), 제올라이트 Y, Ultra Stable Y, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, MCM-68, ZSM-35, SSZ-32, 페리어라이트, 모데나이트 및 SAPO-11 및 SAPO-31와 같은 실리카-알루미늄포스페이트를 포함한다. 적합한 수소화전환/수소화이성질화 촉매의 예로는 WO-A-9201657에 기재되어 있다. 이들 촉매의 조합 또한 가능하다. 매우 적합한 수소화전환/수소화이성질화 공정은 제올라이트 베타 또는 ZSM-48 계 촉매를 사용하는 제 1 단계와 ZSM-5, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, MCM-68, ZSM-35, SSZ-32, 페리어라이트, 모데나이트 계, 바람직하게 ZSM-23, ZSM-22, 및 ZSM-48, 촉매를 사용하는 제 2 단계를 포함하는 것이다. 이의 공정의 예로는 US-A-20040065581에 기재되어 있고, 이는 백금 및 제올라이트 베타를 포함하는 제 1 단계 촉매 및 백금 및 ZSM-48를 포함하는 제 2 단계 촉매를 포함하는 공정을 개시하고 있다.
- <43> 피셔-트롭시 생성물을 먼저 상기 기재된 실리카-알루미늄 담체를 포함하는 비정질 촉매를 이용한 제 1 수소화이성질화 단계를 실시하고 이어서, 분자체를 포함하는 촉매를 이용한 제 2 수소화이성질화 단계를 실시하는 조합은 또한 본 발명에 사용되는 기유를 제조하는데 바람직한 공정으로서 확인되었다. 가장 바람직하게는 제 1 및 제 2 수소화이성질화 단계를 일련의 흐름으로 수행한다. 더욱 바람직한 이의 두 단계가 상기 비정질 및/또는 결정 촉매의 층을 포함하는 단일 반응기에서 수행한다.
- <44> 단계 (a) 에서, 공급물은 승온 및 고압에서, 촉매 존재하에 수소와 접촉한다. 온도는 통상적으로 175 ~ 380 °C 범위이고, 바람직하게 250°C초과의 범위이고, 더욱 바람직하게는 300 ~ 370°C의 범위일 것이다. 압력은 통상적으로 10 ~ 250 bar이고 바람직하게는 20 ~ 80 bar의 범위일 것이다. 수소는 기체 공간 속도시간이 100 ~ 10000 Nl/l/hr, 바람직하게는 500 ~ 5000 Nl/l/hr으로 공급될 것이다. 탄화수소 공급원은 중량 공간 속도시간이 0.1 ~ 5 kg/l/hr, 바람직하게 0.5 kg/l/hr 초과, 더욱 바람직하게 2 kg/l/hr 미만으로 제공될 것이다. 탄화수소 공급물에 수소비는 100 ~ 5000 Nl/kg의 범위이고 바람직하게 250 ~ 2500 Nl/kg 범위일 것이다.
- <45> 매 패스(pass)당 반응하는 370°C 초과에서 비등하는 공급물의 370°C 미만에서 비등하는 분획으로의, 중량 % 로 정의된 단계 (a)에서의 전환율은 20 wt% 이상, 바람직하게는 25 wt% 이상이나 바람직하게는 80 wt% 이하, 더욱 바람직하게는 65 wt% 이하이다. 상기 정의된 바와 같이 사용된 공급물은 단계 (a)로 공급된 총 탄화수소 공급물이며, 따라서 또한, 단계 (b)에서 수득될 수 있는 고온 비등 분획의 임의의 선택적인 재순환물이다.
- <46> 단계 (b) 에서, 단계 (a) 의 생성물을 바람직하게는 하나 이상의 증류 원료 분획 및 목적하는 점도성을 갖는 기유 또는 기유 전구체 분획으로 분리된다. 유동점이 목적 범위에 있지 않다면, 추가로 기유의 유동점은 탈랍

단계 (c), 바람직하게 촉매성 탈랍으로 저하된다. 이러한 구현에 있어서, 단계 (a) 의 생성물의 더 넓은 비등 분획을 탈랍하는 것에 있어서 이점일 수 있다. 그런 다음 생성 탈랍된 생산물부터 기유 및 원하는 점도를 갖는 오일을 증류를 통해 유리하게 분리할 수 있다. 탈랍은 바람직하게 참고문헌으로 참조된 WO-A-02070629에 기재된 바와 같이 촉매성 탈랍으로써 수행된다. 탈랍 단계 (c)에 공급물의 최종 비점은 단계 (a) 의 생산물의 최종 비점이거나 필요하다면 그 이하일 수 있다.

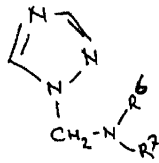
<47> 오일 제형의 첨가 성분 (ii)은 항산화 첨가제를 포함한다. 특히 상술한 기유 및 항-산화 첨가제의 배합은 산화 시험 IEC 61125 C 로 테스트된 오일의 총 산도값을 현저하게 향상시킨다는 것이 발견되었다. 기유는 첨가제 단독 또는 하기 기재하는 기타 첨가제와 조합으로 항-산화제로 배합될 수 있다. 항산화제는 이른바 힌더드 페놀성 또는 아민 항산화제, 예를 들어, 나프톨, 입체적 장애 1가, 2가 및 3가 페놀, 입체적 장애 이핵성, 삼핵성 및 다핵성 페놀, 알킬화 또는 스티렌화 디페닐아민 또는 아이놀 유래 힌더드 페놀일 수 있다. 특히 주된 입체적 장애 페놀성 항산화제는 2,6-디-tert-부틸페놀 (IRGANOX TM L 140, CIBA), 디tert-부틸화 하이드록시톨루엔 (BHT), 메틸렌-4,4'-비스-(2,6-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌 비스-(4,6-디-tert-부틸페놀), 1,6-헥사메틸렌-비스-(3,5-디-tert-부틸-히드록시히드로신나메이트)(IRGANOX TM L109, CIBA), ((3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐)메틸)티오)아세트산, C₁₀~C₁₄ 이소알킬에스테르(IRGANOX TM L118, CIBA), 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신남산, C₇~C₉ 알킬에스테르(IRGANOX TM L135, CIBA,) 테트라키스-(3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오닐-옥시메틸)메탄(IRGANOX TM 1010, CIBA), 티오디에틸렌 비스 (3, 5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트)(IRGANOX TM 1035, CIBA), 옥타데실3,5-디-tert-부틸-4-히드록시히드로신나메이트(IRGANOX TM 1076, CIBA) 및 2,5-디-tert-부틸히드로퀴논으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이들 생성물은 잘 알려져 있으며 시판가능하다. 가장 특히 주된 것은 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시-히드로신남산-C₇~C₉-알킬 에스테르이다.

<48> 아민 항산화제의 예들로는 방향족 아민 항-산화제 예를 들어, N,N'-디-이소프로필-p-페닐렌디아민, N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1,4-디메틸-펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-에틸-3-메틸-펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-메틸-헵틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-디시클로헥실-p-페닐렌디아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N,N'-디(나프틸-2)-p-페닐렌디아민, N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1-메틸헵틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N'-시클로헥실-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 4-(p-톨루엔-술포아미도)디페닐아민, N,N'-디메틸-N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민, 디페닐아민, N-알릴디페닐아민, 4-이소프로폭시-디페닐아민, N-페닐-1-나프틸아민, N-페닐-2-나프틸아민, 옥틸화 디페닐아민, 예를 들어, p,p'-디-tert-옥틸디페닐아민, 4-n-부틸아미노페놀, 4-부틸아미노페놀, 4-노나노일아미노페놀, 4-도데카노일아미노페놀, 4-옥타데카노일아미노페놀, 디(4-메톡시페닐)아민, 2,6-디-tert-부틸-4-디메틸-아미노메틸페놀, 2,4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N,N',N'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,2-디(페닐아미노)에탄, 1,2-디[(2-메틸페닐)아미노]에탄, 1,3-디-(페닐아미노)프로판, (o-톨릴)비구아나이드, 디[4-(1',3'-디메틸부틸)페닐]아민, tert-옥틸화 N-페닐-1-나프틸아민, 모노- 및 디알킬화 tert-부틸-/tert-옥틸디페닐아민의 혼합물, 2,3-디히드로-3,3-디메틸-4H-1,4-벤조티아진, 페노티아진, N-알릴페노티아진, tert-옥틸화 페노티아진, 3,7-디-tert-옥틸페노티아진이다. 또한 가능한 아민 항산화제는 EP-A-1054052의 화학식 VIII 및 IX 에 따른 것이고, 이 화합물은 또한 US-A-4,824,601에 기재되어 있으며, 이 출원은 본 출원에 참고문헌으로 참조되어 있다.

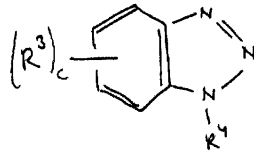
<49> 항산화 첨가제의 함량은 2 wt% 미만이 바람직하고, 더 바람직하게는 1 wt% 미만이다. 오일 제형이 전기 오일로서 사용될 때와 같은 특정 적용에서는 함량이 0.6 wt% 미만이 바람직하다. 항산화제의 함량은 바람직하게 10 mg/kg 초과이다. 첨가제로서 항-산화제만 존재하거나 적어도 황 또는 인 함유 화합물의 부재 이거나 P- 또는 S-화합물의 부재이고, 구리 패시베이터가 부재라면, 항-산화제의 함량은 바람직하게 0.01 ~ 0.4 wt%, 더욱 바람직하게 0.04 ~ 0.3 wt%이다. 더욱 바람직하게는, 디-t-부틸화 히드록시톨루엔 항-산화 첨가제의 10 mg/kg ~ 0.3 wt% 가 본 발명에 따른 전기 오일 제형에 존재한다.

<50> 오일 제형은 또한 구리 패시베이터가 바람직하게 포함되며, 이는 종종 정전기 방전 억제제 또는 금속 불활성화제라고 불린다. 가능한 구리 패시베이터 첨가제의 예로는 N-살리실리덴에틸아민, N,N'-디살리실리덴에틸디아민, 트리에틸렌디아민, 에틸렌디아민테트라아세트산, 포스포르산, 시트르산 및 글루콘산이다. 더욱 바람직하게는 레시틴, 티아디아졸, 이미다졸 및 피라졸 및 이의 유도체이다. 이보다 더욱 바람직하게는 아연 디알킬디티오포스페이트, 디알킬디티오키나메이트 및 벤조티아졸 및 이의 테트라히드로유도체이다. 가장 바람직하게는 화학식 (II)에 따른 화합물이거나 더욱 바람직하게 화학식 (III) 로 나타난 임의 치환된 벤조트라

아졸 화합물이다:



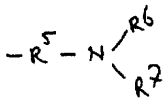
(II)



(III)

<51>

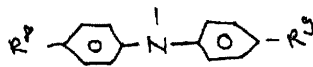
<52> 식 중, R^4 은 수소 또는 하기 화학식 (IV)로 나타내는 기:



(IV)

<53>

<54> 또는 하기 화학식 (V) 일수 있다.



(V)

<55>

<56> 여기서,

<57> c 는 0, 1, 2 또는 3이고;

<58> R^3 은 직쇄 또는 분기 C_{1-4} 알킬기이다.

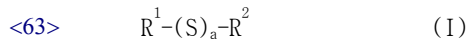
<59> 바람직하게 R^3 은 메틸 또는 에틸이고 c 는 1 또는 2이다. R^5 는 메틸렌 또는 에틸렌기이다. 더욱 바람직하게, R^6 및 R^7 은 수소 또는 동일하거나 상이하게 탄소수 1~18 의 직쇄 또는 분기 알킬기이고, 바람직하게 탄소수 1~12 의 분기 알킬기이고; R^8 및 R^9 는 동일하거나 상이하게 탄소수 3~15 의 알킬기이고, 바람직하게 탄소수 4 ~ 9 이다.

<60> 바람직한 화합물은 1-[비스(2-에틸헥실)아미노메틸]벤조트리아졸, 메틸벤조트리아졸, 디메틸벤조트리아졸, 에틸벤조트리아졸, 에틸메틸벤조트리아졸, 디에틸벤조트리아졸 및 이의 혼합물이다. 상기 기재된 바와 같이, 구리 패시베이터 첨가제의 예들로는 참고문헌으로 참조된 US-A-5912212, EP-A-1054052 및 US-A-2002/0109127에 기재되어 있다. 상기 벤조트리아졸 화합물은 이들 또한 정전 방전 억제제로서 작용하기 때문에, 바람직하며, 이는 상기 오일 제형이 전기 오일로서 사용될 때, 유리하다. 상기 기재된 것과 같은 구리 패시베이터 첨가제는 CIBA Ltd Basel Switzerland로부터 제품명 IRGAMET 39, IRGAMET30 및 IRGAMET 38S 로 시판가능하며, CIBA 에 의해 상품명 Reomet으로 또한 판매되었다.

<61> 오일 제형내에 상기 구리 패시베이터의 함량은 바람직하게는 1 mg/kg 초과이고, 더욱 바람직하게는 5 mg/kg 초과이다. 실제 상한은 오일 제형의 특정 적용에 따라 다양할 수 있다. 예를 들어, 전기 오일로서 사용하기 위해 오일의 향상된 유전체 방전 경향을 요구되는 경우, 고농도의 구리 패시베이터 첨가제를 첨가하는 것이 요구될 수 있다. 이의 농도는 3 wt% 이하일 수 있다. 그러나, 출원인은 본 발명의 이점이, 1000 mg/kg

미만의 농도 및 더욱 바람직하게는 300 mg/kg 미만, 더 더욱 바람직하게는 50 mg/kg 미만의 농도에서 달성될 수 있다는 것을 발견하였다.

<62> 또한 1 ~ 1000 mg 의 황 또는 인 함유 첨가제가 첨가제 성분(ii)일 때, 목적되는 특성은 심지어 더욱 증가된 것을 알아내었다. 바람직한 황 및 인 함유 화합물은 설파이드, 포스파이드, 디티오포스페이트 및 디티오키르바메이트이다. 바람직하게는 유기 폴리설파이드 화합물이 사용된다. 여기서 폴리설파이드는 두개의 황 원자가 직접 연결된 하나 이상의 기를 포함하는 유기 화합물을 의미한다. 바람직한 폴리설파이드 화합물은 디설파이드 화합물이다. 바람직한 폴리설파이드 화합물은 하기 화학식 (I)로 나타낸다.



<64> 식 중,

<65> a 는 2, 3, 4 또는 5이고;

<66> R^1 및 R^2 은 동일하거나 상이해도 되고 각각은 탄소수 1 ~ 22 인 직쇄 또는 분기 알킬기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기, 탄소수 7 ~ 20의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 ~ 20의 아릴알킬기일 수 있다. 아르알킬기가 바람직하고, 임의 치환된 벤질기가 더욱 바람직하다. 더욱 바람직하게 R^1 및 R^2 는 독립적으로 벤질기 또는 직쇄 또는 분기 도데실기로부터 선택된다. 가능한 황 및 인 함유 화합물의 예와 여기서 언급된 바람직한 화합물은, 이의 성분 (b)로서, 참고문헌으로 참조된 US-A-5912212에 개시되어 있다. 적합한 디설파이드 화합물의 예로는 디벤질디설파이드, 디tert도데실디설파이드 및 디도데실디설파이드이다. 본 발명에 따른 전기 오일 제형은 4 wt% 미만의 황 함량을 갖는다. 오일 제형내에 유기 황 또는 인 첨가제의 함량은 제형의 0.1 wt% 미만이 바람직하고, 더욱 바람직하게 800 mg/kg 미만이고, 400 mg/kg 미만이 더 더욱 바람직하다. 하한은 1 mg/kg 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10 mg/kg이고, 가장 바람직하게는 50 mg/kg이다. 오일 제형은 상술한 기유만을 기유로서 포함되거나 다른 방법으로, 또 다른 기유와 배합하여 포함될 수 있다. 첨가 기유는 적합하게 총 전기 오일 제형의 20 wt% 미만이고, 더욱 바람직하게는 10 wt% 미만이다. 이러한 기유의 예로는 미네랄계 파라핀 및 나프텐계 기유 및 합성 기유, 예를 들어 에스테르, 폴리 알파 올레핀, 폴리 알킬렌 글리콜 등이다. 에스테르는 오일 제형의 생분해성을 향상시키기 위해 유리하다. 출원인은 100 °C에서 동점도가 1 ~ 3 mm²/sec 를 갖는 저점도 기유에 대해서, 오일의 생분해성은 ISO 14593에 의해 검정된 바와 같이 쉽게 생분해가능하다는 것을 알아내었다. 피셔-트롭시 유래 기유는 예를 들어, EP-A-876446에 기재된 생분해가능한 특성을 가질 것이다. 그러나 이 공보에서, 생분해성은 CEC-L-33-T-82 시험에 의해 측정되었다. 출원인은 이제 피셔-트롭시 생성물로부터 유래된 기유 및 EP-A-876446에 기재된 기유의 특성을 갖는 기유는 ISO 14593 에 규정된 바와 같은 더 정밀한 시험 방법에 따라서, 항상 쉽게 생분해 가능한 것이 아니라는 것을 알아내었다. CEC-L-32-T-82 시험, 및 이 시험의 더 최근 버전인, CEC L-33-A-93로 공지된 시험은 ISO 14593 으로 측정된 최고의 생분해성과 비교했을 때, 생분해성이 과대 평가될 수 있다.

<67> 첨가 에스테르 기유의 함량은 바람직하게 1 ~ 30 wt% 이고, 더욱 바람직하게 5 ~ 25 wt% 이다. 적합한 에스테르 화합물은 에스테르화 조건에서, 지방족 모노, 디 및/또는 폴리 카르복실산과 이소-트리데실 알코올과의 반응에 의해 유도가능한 에스테르 화합물이다. 이 에스테르 화합물의 예로는 옥탄-1,8-이산, 2-에틸헥산-1,6 이산 및 도데칸-1,12-이산의 이소트리데실 에스테르이다. 바람직하게 이 에스테르 화합물은 펜타에리트리톨 (=PET)과 분기 또는 선형 지방산, 바람직하게 C6 ~ C10 지방산과 에스테르화에 의해 생성된 이른바 펜타에리트리톨 테트라지방산 에스테르(PET 에스테르)이다. 에스테르는 불순물로서는 알코올 성분으로서 디-PET가 포함될 수 있다.

<68> 실질적으로 단일 기유 성분로서는 피셔-트롭시 유래 기유를 사용하는 것이 특히 유리하다는 것을 발견하였다. 상기에 상세히 기재된 바와 같이 오일 제형내에 기유 성분의 70 wt% 초과, 더욱 바람직하게 90 wt% 초과, 그리고 가장 바람직하게 100wt% 가 피셔-트롭시 유래 기유인 것을 실질적으로 의미한다.

<69> 오일 제형은 황 함량이 0.5wt% 미만이 바람직하고, 0.15 wt% 미만이 더욱 바람직하다. 오일 제형에서 대부분의 황원은 본 발명에 따른 오일 제형 존재할 수 있는 임의 황 함유 첨가제 및 임의 첨가 미네랄계 기유 성분 에 함유된 황일수 있다.

<70> 성분 (ii)에 대해 상기에 기재한 첨가제 이외에, 부가적인 첨가제 또한 존재될 수 있다. 첨가제의 유형은 특정 적용에 따라 다를수 있다. 한정하지 않고, 가능한 첨가제의 예로는 분산제, 세정제, 점도 개질 폴리머, 탄화수소 또는 산화 탄화수소 유형 유동점 세정제, 유화제, 유화 파괴제, 방담제(antistaining additive) 및 마

찰 조절제이다. 이러한 첨가제의 특정 예로는 문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3 판, volume 14, 페이지 477-526]에 기재되어 있다. 적합한 분산제는 무탄분산제, 예를 들어, 폴리부틸렌 속 신이미드 폴리아민 또는 마니쉬 염기형 분산제이다. 적합하게 세정제는 과염기 금속 세정제, 예를 들어 상 기 언급한 일반 교과서에 기재된 바와 같이 포스포네이트, 설폰네이트, 페놀레이트 또는 살리실레이트 유형이다. 적합한 점도 개질제는 점도 개질 중합체, 예를 들어, 폴리 이소부틸렌, 올레핀 공중합체, 폴리-메타크릴레이트 및 폴리알킬스티렌 및 수소 폴리아이소프렌 스타 중합체(Shellvis)이다. 적합한 소포제는 폴리디메닐실록산 및 폴리에틸렌 글리콜 에테르 및 에스테르이다.

<71> 오일 제형의 가스 발생 경향을 향상시키기 위해서는, 0.05 ~ 10 wt%, 바람직하게는 0.1 ~ 5 wt% 의 방향족 화합 물을 첨가하는 것이 바람직하다. 바람직한 방향족 화합물의 예로는 테트라히드로나프탈렌, 디에틸벤젠, 디-이소프로필벤젠, 둘다 Shell Deutschland GmbH로 부터 입수가능한 "Shell" 제품인 "Shell Oil 4697" 또는 "Shellsol A 150" 으로 상용가능한 알킬벤젠의 혼합물이다. 또 다른 방향족 화합물의 바람직한 혼합물은 2,6-디-*t*-부틸 페놀 및 2,6-디-*t*-부틸 크레졸의 혼합물로 구성되었다. 바람직하게 오일 제형은 0.1 ~ 3 wt% 의 2,6-디-*t*-부틸 페놀과 0.1 ~ 2 wt% 의 2,6-디-*t*-부틸 크레졸을 1:1 ~ 1:1.5의 중량비로 포함한다.

<72> 오일 제형은 바람직하게 부가적인 클레이 처리를 실시한다.

<73> 따라서, 본 발명은 피서-트롭시 합성 생성물로부터 유래된 기유 성분 및 첨가제를 포함하는 전기 오일 조성물과 향-산화 첨가제에 관한 것이며, 여기서 (i) 80 wt% 이상의 기유 성분은, 파라핀 함량이 80 wt% 초과 파라핀의 파라핀 함량 및 98 wt% 초과 포화물 함량을 가지고, n , $n+1$, $n+2$, $n+3$ 및 $n+4$ 탄소수 (이 때 n 은 20 ~ 35 임) 를 갖는 일련의 이소-파라핀을 포함하는 파라핀 기유이고; 이 전기 오일 제형은 클레이 처리를 실시한다.

<74> 클레이 처리는 오일 제형상에서 바람직하게 수행되며, 더욱 바람직하게, 존재한다면 황 또는 인 함유 첨가제를 포함한다. 항산화제 및 구리 패시베이터 첨가제는 바람직하게 클레이 처리 실시한 이후에 오일 제형에 바람 직하게 첨가된다. 클레이 처리는 오일 제형으로부터 극성 화합물을 제거하는 처리방법으로 잘 알려져 있다. 또한 오일 제형의 색, 화학적 및 열 안정성을 추가로 향상시키기 위해 실행된다. 이는 제조된 오일 제형 상에 부분적으로 본 발명에 기재된 첨가제를 첨가하기 이전에 시행될 수 있다. 클레이 처리 공정은 예를 들 어, 문헌 [Lubricant base oil and wax processing, Avilino Sequeira, Jr., Marcel Dekker, Inc, New York, 1994, ISBN 0-8247-9256-4, pages 229-232]에 기재되어 있다. 출원인은 피서-트롭시 유래 기유 및 미네랄 오일 유래 기유 및 항산화 첨가제에 기재한 전기 오일 제형의 산화 안정성이 클레이 처리에 의해 증가될 수 있 다는 것을 알아내었다.

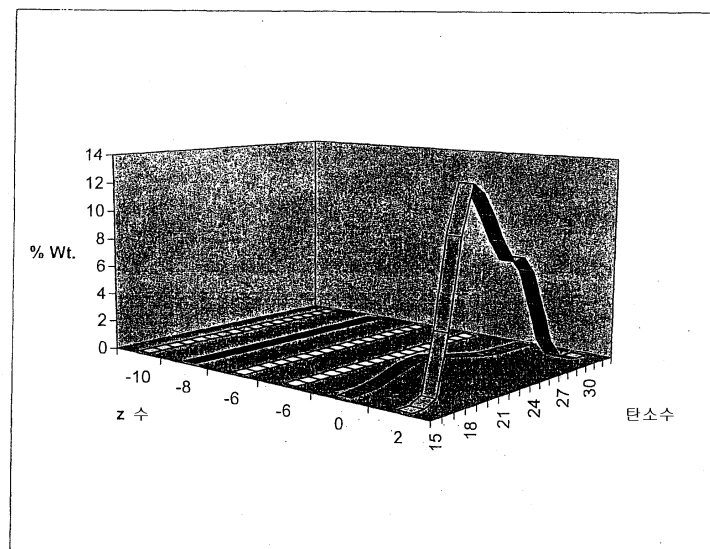
<75> 상기 오일 제형은 이의 양호한 산화 안정성, 적은 슬러지 형성, 및 또한 우수한 저온 점도값 때문에, 전기 오 일로서 사용하는데 특히 적합하다. 적용의 예로는 스위치 기어, 변압기, 레귤레이터, 차단기, 동력 장치 반 응기, 케이블 및 기타 전기 장치이다. 바람직한 전기 오일 용도는 변압기 오일과 저온 스위치 기어 오일이 다. 이런 용도는 당업자에게 잘 알려져 있으며 예를 들어, 문헌 [Lubricants and related products, Dieter Klamann, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1984, 페이지 330-337]에 기재되어 있다. 나프텐계 기유에 기초한 상기 적용에 전기 오일을 사용할 때 종종 발생하는 문제점은 -30 °C에서 동점도가 너무 높다는 것이다. 이러한 오일을 저온, 특히 0 °C 미만에서 움직여야만 하는 적용에 사용할 경우에, 고점도는 전기 오일이 요 구하는 열소실에 대해 약영향을 미칠 것이다. 상기 장치의 과열이 초래될 것이다. 출원인은 본 발명에 따른 오일 제형이 사용될 때, 특히 기유가 40°C에서 1 ~ 15 mm²/sec 인 동점도 및 -30°C 미만, 바람직하게는 -40 °C 미만의 유동점을 가질 때, 상기 목적하는 특성을 갖는 전기 오일 제형을 얻어진다는 것을 알아내었다. 더욱이, 이 오일은 심지어 승온에서 지속적인 시험 후에도 매우 낮은 유전 손실도를 보여주었다. 낮은 소실 도는 상기 전기 오일이 사용된 적용에서 적은 전력손실을 나타내는 지표이다. 손실도는, 시간에 따라 현저 하게 증가하지 않기 때문에, 특히 나프텐계 전기 오일 제형에 비교하여, 오일의 매우 효과적인 적용을 야기한다.

<76> 본 발명의 또다른 구현에서, 오일 제형은 바람직하게 저온 스위치 기어 제형으로서 사용된다. 통상적으로 저온 스위치 기어 제형은 저점성 미네랄 기유를 사용하여 제조된다. 그러나, 저온 스위치 기어 유체에 관해 알려진 문제점은 이의 (저) 점도 특성의 결과로, 낮은 인화점을 갖는 것이다. 이 문제는 심지어 매우 낮은 점도가 요구되는 북극지역에 더 관련된다. 출원인은 이제 저온 스위치 기어 제형으로서 사용하기 위해 적합 한 제형을 만드는데, 상술한 기유, 특히 피서-트롭시 유래 기유를 사용함으로써, 저온에서 우수한 점성 특성을 갖는 스위치 기어 유체 제형이 수득되는 것을 알아내었다. 추가 이점은 스위치 기어 유체가 매우 중요한 스 위치 작동, 예를 들어 이른바 고하중 그리드에 안전하게 사용되게 하는 높은 인화점을 갖는다.

- <77> 상술한 저온 스위치 기어 오일은, 규칙적으로, 특히, 0℃ 미만, 더 바람직하게 -5℃ 미만의 온도에서 매년 10회 초과로 움직여야만 하는 적용에서 사용하는 것을 발견할 수 있고, 여기서 오일의 온도는 적용이 작동할 때, 0℃ 초과이다.
- <78> 또 다른 바람직한 전기 오일 적용은 내화성 전기 오일 적용이다. 상기 적용의 기유는 바람직하게 100 ℃에서 6 mm²/sec 초과, 더욱 바람직하게 7 mm²/sec 초과이고 적합하게 12 mm²/sec 미만이다. 이 점도 범위내에 파라핀계 기유는 250 ℃ 초과, 바람직하게 260 ℃ 초과, 고인화점을 가지며, 이는 이러한 적용에 적합하게 한다. 이러한 제형은 낮은 인화성 및 향상된 방화성이 요구된다. 이 오일은 실내 또는 지하 환경에서 사용된 변압기 오일로 적합하게 사용된다.
- <79> 출원인은 저 점도 기유가 쉽게 생분해가능하다는 것을 알아내었다. 또한 생분해성은 에스테르계 기유를 상기에 기재된 이 제형에 첨가함으로써 향상시킬 수 있다. 그리하여, 본 발명의 추가 구현에서, 오일 제형은 이들 용도에서 유리하게 사용될 수 있으며, 이는 이 제형에서 생분해가능한 기유가 요구된다. 특히 오일 제형은 모바일 전기 기기 장치, 특히 기차, 전력 자동차 또는 하이브리드 자동차에 변압기 오일로서 사용된다. 오일 제형은 또한 환경적인 감지 영역, 예를 들어 국립 공원, 자연보호구역, 상수도 보호 구역, 식수 저장 장치 등에 사용된 기기에 유리하게 사용되는 것을 알아낼 수 있다.

도면

도면1



도면2

