(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0068085
(43) 공개일자 2014년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D04H 3/16 (2006.01) *D04H 3/011* (2012.01)
(21) 출원번호 10-2014-7007493
(22) 출원일자(국제) 2012년08월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년03월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/052290
(87) 국제공개번호 WO 2013/032912
국제공개일자 2013년03월07일
(30) 우선권주장
61/527,886 2011년08월26일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007
(72) 발명자
페니베시, 지오르지
미국 19803 델라웨어주 윌밍톤 데본셔어 로드 112
하머, 마크 앤드류
미국 19350 펜실베니아주 란덴버그 사우샘프톤 패리쉬 로드 5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **부직웹을 포함하는 절연체**

(57) 요 약

다수의 연속 스펀본디드 폴리에스테르 이성분 섬유로 구성되는 부직웹을 포함하는 절연체가 제공된다. 각각의 다수의 이성분 섬유는 a) 코어의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 약 20 중량% 내지 약 80 중량%, 및 b) 코어를 둘러싸는 쉬스의 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 약 80 중량% 내지 약 20 중량%를 포함하며, 상기 중량%의 양은 각각의 다수의 이성분 섬유의 전체 중량을 기준으로 한 것이다. 또한 절연체 및 유전성 유체를 포함하는 전기 장치, 및 유전성 유체 적어도 10 중량%로 함침되는 부직웹을 포함하는 유전체가 제공된다.

(72) 발명자

강, 병삼

미국 23112 버지니아주 미들로티안 워터스 쇼어 드라이브 14601

크리쉬나무르티, 락쉬미

미국 19808 델라웨어주 윌밍톤 비데르 드라이브 2825

르부이야, 세르주

프랑스 에프-01170 에세누벡스 슈맹 뒤 샤토 68

특허청구의 범위

청구항 1

각각, a) 코어의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 및

b) 코어를 둘러싸는 쉬스의 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 약 80 중량% 내지 약 20 중량%를 포함하는 다수의 연속 스펀본디드(spunbonded) 폴리에스테르 이성분 섬유로 구성되는 부직웹을 포함하며,

상기 중량%의 양은 각각의 다수의 이성분 섬유의 전체 중량을 기준으로 한 것인 절연체.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 부직웹은 약 160℃에서 식물유에 약 4주간 침지시킨 후의 세로 방향 파단시 인장강도 유지율이 적어도 약 70%인 절연체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 부직웹은 약 160℃에서 식물유에 약 4주간 침지시킨 후의 세로 방향 신장률 유지율이 적어도 약 55%인 절연체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 부직웹은 평량이 약 25 gsm 내지 약 500 gsm의 범위인 절연체.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 부직웹은 프레싱되거나 캘린더링되는 절연체.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 각각의 다수의 이성분 섬유는

a) 코어의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 약 25 중량% 내지 약 50 중량%; 및

b) 코어를 둘러싸는 쉬스의 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 약 75 중량% 내지 약 50 중량%를 포함하는 절연체.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 각각의 다수의 이성분 섬유는

a) 코어의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 75 중량%; 및

b) 코어를 둘러싸는 쉬스의 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 25 중량%를 포함하는 절연체.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 각각의 다수의 이성분 섬유는

a) 코어의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 50 중량%; 및

b) 코어를 둘러싸는 쉬스의 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 50 중량%를 포함하는 절연체.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 크라프트 종이 및/또는 열적으로 업그레이드된(thermally upgraded) 크라프트 종이를 추가로 포함하는 절연체.

청구항 10

유전성 유체 적어도 10 중량%로 함침되고,

각각 a) 코어의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 및

b) 코어를 둘러싸는 쉬스의 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 약 80 중량% 내지 약 20 중량%를 포함하는 다수의 연속 스펀본디드 폴리에스테르 이성분 섬유로 구성되는 부직웹을 포함하며,

상기 중량%의 양은 각각의 다수의 이성분 섬유의 전체 중량을 기준으로 한 것인 유전체.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 부직웹은 약 160℃에서 식물유에 약 4주간 침지시킨 후의 세로 방향 파단시 인장강도 유지율이 적어도 약 70%인 유전체.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 부직웹은 약 160℃에서 식물유에 약 4주간 침지시킨 후의 세로 방향 신장률 유지율이 적어도 약 55%인 유전체.

청구항 13

제 10 항에 있어서, 유전성 유체는 트라이글리세라이드 오일, 폴리올 에스테르를 포함하는 혼합물, 또는 이들의 조합을 포함하며;

상기 트라이글리세라이드 오일은 식물유, 식물유계 유체, 조류 오일(algal oil), 또는 이들의 혼합물을 포함하고;

폴리올 에스테르를 포함하는 상기 혼합물은

a) 펜타에리드리톨, 트라이메틸올프로판, 네오펜틸 글리콜, 또는 이들의 조합을 포함하는 폴리올과;

b) 지방산 부분을 포함하는 고 올레산 대두유로부터 유도되는 지방산 에스테르의 혼합물의 반응으로부터 유도되며; 상기 고 올레산 대두유는

i) 상기 대두유 중의 지방산 부분이 65%를 초과하는 C18:1 함량; 및

ii) 상기 대두유 중의 지방산 부분이 20% 미만인 C18:2와 C18:3의 배합 함량을 갖는 유전체.

청구항 14

유전성 유체와;

각각 a) 코어의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 및

b) 코어를 둘러싸는 쉬스의 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 약 80 중량% 내지 약 20 중량%를 포함하는 다수의 연속 스펀본디드 폴리에스테르 이성분 섬유로 구성되는 부직웹을 포함하는 절연체로 구성되며,

상기 중량%의 양은 각각의 다수의 이성분 섬유의 전체 중량을 기준으로 한 것인 전기 장치.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 유전성 유체는 트라이글리세라이드 오일, 폴리올 에스테르를 포함하는 혼합물, 또는 이들의 조합을 포함하며;

상기 트라이글리세라이드 오일은 식물유, 식물유계 유체, 조류 오일, 또는 이들의 혼합물을 포함하고;

폴리올 에스테르를 포함하는 상기 혼합물은

a) 펜타에리드리톨, 트라이메틸올프로판, 네오펜틸 글리콜, 또는 이들의 조합을 포함하는 폴리올과;

b) 지방산 부분을 포함하는 고 올레산 대두유로부터 유도되는 지방산 에스테르의 혼합물의 반응으로부터 유도되며; 상기 고 올레산 대두유는

i) 상기 대두유 중의 지방산 부분이 65%를 초과하는 C18:1 함량; 및

ii) 상기 대두유 중의 지방산 부분이 20% 미만인 C18:2와 C18:3의 배합 함량을 갖는 전기 장치.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기 절연에 유용한 부직웹에 관한 것이다. 부직웹은 다수의 연속 스펀본디드(spunbonded) 폴리에스테르 이성분 섬유를 포함한다.

배 경 기 술

[0002] 변압기는 전형적으로 유전성(즉, 비전도성) 재료에 의해 분리되어야 하는 도선의 권선(winding of conducting wire)을 갖는다. 보통 코일 및 유전체를 유전성 유체 열전달 매질에 침지시켜 도체를 절연시키고 작동 중에 발생된 열을 소산시킨다. 열전달 매질은 유전체로도 작용하여야 한다. 전형적인 배열에서, 셀룰로오스 및/또는 아라미드 종이 또는 판지가 유전체로 사용된다. 셀룰로오스/아라미드 재료는 도선 주위를 둘러싸며, 권선을 유전적으로 절연하는데 사용되고, 권선 또는 코어와 같은 기타 소자용 구조 지지체로도 사용될 수 있다. 유체 열전달 매질은 전형적으로 오일이며, 이는 예를 들어, 광유 또는 충분히 견고한 식물유일 수 있다.

[0003] 변압기의 사용 동안, 유전체 및 열전달 유체는 상당한 전자기장 및 상당한 온도 변화와, 전원 서지(power surge) 및 절연파괴(breakdown)에 처해진다. 시간이 지남에 따라, 비교적 가혹한 조건은 유전체의 파괴 및/또는 열전달 유체의 열화로 이어질 수 있다. 더욱이, 유전체 및 열전달 유체는 변압기 내에서의 물의 생성 또는 유입과 산소 이동에 의해 직간접적으로 열화될 수 있다. 유효 수명이 연장된 견고한 유전체 및 열전달 유체는 경제적 이점을 제공할 수 있다.

[0004] 다양한 재료가 변압기 용도에 유용한 것으로 개시되어 있다. 예를 들어, 국제 특허 출원 공개 제WO 2010/151548호에는 유입(oil filled) 변압기용 직물로서, 종이, 폴리에스테르, 폴리에스테르 필름, 아라미드 종이, 예컨대 노멕스(Nomex)®, 셀룰로오스, 크라프트 종이, 유기물 및 무기물 종이, 직물 또는 부직포 재료, 및 라미네이트, 예컨대 DMD가 포함될 수 있는 것으로 개시되어 있다.

[0005] 변압기에서 고온 및 장기 사용에 적합한 물리적 특성을 갖는 저가의 대체 절연체를 여전히 필요로 한다. 유사하게는, 이러한 절연체를 포함하는 전기 장치를 필요로 한다. 유전성 유체로 함침된 대체 절연체를 포함하는 유전체도 필요로 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 일 실시 형태에 있어서,

[0007] 각각, a) 코어의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 및

[0008] b) 코어를 둘러싸는 쉬스의 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 약 80 중량% 내지 약 20 중량%를 포함하는 다수의 연속 스펀본디드 폴리에스테르 이성분 섬유로 구성되는 부직웹을 포함하며,

[0009] 상기 중량%의 양은 각각의 다수의 이성분 섬유의 전체 중량을 기준으로 한 것인 절연체가 기재되어 있다.

[0010] 일 실시 형태에 있어서, 유전성 유체 적어도 10 중량%로 함침되고, 각각

[0011] a) 코어의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 및

[0012] b) 코어를 둘러싸는 쉬스의 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 약 80 중량% 내지 약 20 중량%를 포함하는 다수의 연속 스펀본디드 폴리에스테르 이성분 섬유로 구성되는 부직웹을 포함하며,

[0013] 상기 중량%의 양은 각각의 다수의 이성분 섬유의 전체 중량을 기준으로 한 것인 유전체가 기재되어 있다.

[0014] 일 실시 형태에 있어서,

[0015] 유전성 유체와,

[0016] 각각 a) 코어의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 약 20 중량% 내지 약 80 중량%; 및

[0017] b) 코어를 둘러싸는 쉬스의 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 약 80 중량% 내지 약 20 중량%를 포함하는 다수의 연속 스펀본디드 폴리에스테르 이성분 섬유로 구성되는 부직웹을 포함하는 절연체로 구성되며,

[0018] 상기 중량%의 양은 각각의 다수의 이성분 섬유의 전체 중량을 기준으로 한 것인 전기 장치가 기재되어 있다.

[0019] (발명의 상세한 설명)

[0020] 각각, 코어의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET) 및 코어를 둘러싸는 쉬스의 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) (PTT)를 포함하는 다수의 연속 스펀본디드 섬유로 구성되는 부직웹을 포함하는 절연체가 개시되어 있다. 또한 유전성 유체와, 각각 코어의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 코어를 둘러싸는 쉬스의 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트)를 포함하는 다수의 연속 스펀본디드 섬유로 구성되는 부직웹을 포함하는 절연체로 구성되는 전기 장치가 개시되어 있다. 또한 유전성 유체 적어도 10 중량%로 함침되며, 각각 코어의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 코어를 둘러싸는 쉬스의 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트)를 포함하는 다수의 연속 스펀본디드 섬유로 구성되는 부직웹을 포함하는 유전체가 개시되어 있다.

[0021] 본 명세서에 기재된 방법, 조성물, 및 용품이 하기 용어와 관련하여 기술된다.

[0022] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 본 발명의 공정에서의 단계의 존재의 설명 또는 기술과 관련하여 부정 관사("a" 또는 "an")가 사용되는 경우에, 설명 또는 기술이 그 반대의 경우를 명확하게 제공하지 않는 한, 그러한 부정 관사의 사용이 공정에서의 단계의 존재를 모두 하나로 제한하는 것이 아님을 알아야 한다.

[0023] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 양, 농도 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 상한값 및 바람직한 하한값의 목록으로 주어질 때, 이는 범위가 별도로 개시되는지와는 상관없이 임의의 상한 범위 또는 바람직한 값 및 임의의 하한 범위 또는 바람직한 값의 임의의 쌍으로 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 수치의 범위가 본 명세서에서 언급될 경우, 달리 기술되지 않는다면, 그 범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 정수와 분수를 포함하고자 하는 것이다. 본 발명의 범주가 범위를 한정할 때 언급되는 구체적인 값에 제한되는 것으로는 의도되지 않는다.

[0024] 본 명세서에서 사용되는 용어 "구성하다", "구성하는", "포함하다", "포함하는", "가지다", "갖는", "함유하다" 또는 "함유하는" 또는 임의의 이들의 기타 변형체는 비배타적인 포함 사항을 망라하고자 하는 것이다. 예를 들어, 요소들의 목록을 포함하는 조성물, 혼합물, 공정, 방법, 용품, 또는 장치는 반드시 그러한 요소만으로 제한되지는 않고, 명확하게 열거되지 않거나 그러한 조성물, 혼합물, 공정, 방법, 용품, 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수도 있다.

[0025] 본 명세서에서 사용되는 용어 "wt%(중량%)"는 중량 퍼센트를 의미한다.

[0026] 본 명세서에서 사용되는 용어 "크라프트 종이"는 크라프트 펄프화 공정에 의해 제조된 종이를 의미하는 것으로, 펄프 섬유(통상 목질 또는 다른 식물 섬유 유래)의 웹으로 이루어지고, 통상 와이어 또는 스크린 상에 수성 슬러리로 형성되며, 수소 결합에 의해 결합된다. 크라프트 종이는 또한 다양한 첨가제 및 충전제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 문헌 [Handbook of Pulping and Papermaking, Christopher J. Bierman, Academic Press, 1996]을 참조한다.

[0027] 본 명세서에서 사용되는 용어 "열적으로 업그레이드된(thermally upgraded) 크라프트 종이"는 종이의 열적 성능을 향상시키도록 종이의 한면 또는 양면에 에폭시 수지를 적용한 크라프트 종이를 의미한다.

[0028] 본 명세서에서 사용되는 용어 "부직웹"은 "부직포 시트", "부직포 층" 및 "부직포"와 상호교환적으로 사용된다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "부직포"는 인식가능한 패턴없이 평면 재료를 형성하도록 포지셔닝된 불규칙 배향 섬유, 필라멘트, 또는 스레드로 된 가공 시트, 웹 또는 배트(batt)를 의미한다. 부직웹의 예에는 멜트블로운 웹, 스펀본드 웹, 카디드 웹, 에어-레이드 웹, 웨트-레이드 웹, 스펀레이스트(spunlaced) 웹, 및 2개 이상의 부직포 층을 포함하는 복합 웹이 포함된다. 본 명세서에 개시되는 공정 및 용품용 부직웹은 바람직하게는 "직접 레이다운(direct laydown)" 공정을 이용하여 제조된다. "직접 레이다운"은 필라멘트를 패키지에 권취하거나 토우(tow)를 수집하지 않고, 개별 섬유 또는 플렉시필라멘트를 웹 또는 시트에 직접 스피닝 및 수집하는 것을 의미한다.

[0029] 본 명세서에서 사용되는 용어 "스펀본드 섬유"는 용융된 열가소성 폴리머 재료를 방사구의 미세하고 통상 원형인 다수의 모세관으로부터 섬유로서 압출시킨 다음에, 섬유를 연신시킨 후 급냉시켜 형성되는 섬유를 의미하는 것으로, 압출된 섬유의 직경은 연신에 의해 급격히 감소된다. 타원형, 멀티로벌(multi-lobal) 등과 같은 다른 섬유 단면 형상이 또한 사용될 수 있다. 스펀본드 섬유는 일반적으로 연속적이며, 통상 평균 직경이 약 5 마이크로미터보다 크다. 스펀본드 부직웹은 섬유를 수집면, 예컨대 유공성(foraminous) 스크린 또는 벨트 상에 랜덤하게 배치하여, 섬유를 당업계에 공지된 방법, 예컨대 핫 롤 캘린더링에 의해 스펀본딩하거나, 웹을 고압에서 포화 증기실을 통과시킴으로써 형성된다. 예를 들어, 부직웹은 부직웹을 통해 위치되는 다수의 열본드점에서

본딩된 열적 지점일 수 있다.

[0030] 본 명세서에서 사용되는 용어 "이성분 섬유"는 섬유 단면이 예를 들어, 병렬 쉬스-코어 또는 다른 적절한 단면이 되도록 섬유의 길이를 따라 서로 밀접하게 부착된 한 쌍의 폴리머 조성물을 포함하는 섬유를 말한다. 이성분 쉬스/코어 폴리머 섬유는 단면이 크리스마스 트리와 같은 라운드(round), 트라이로벌(trilobal), 펜타로벌(pentalobal), 옥타로벌(octalobal), 아령형, 해도형(island-in-the-sea) 또는 그 밖의 별 모양일 수 있다. 섬유는 또한 병렬 배열(side by side arrangement)일 수 있다.

[0031] 본 명세서에서 사용되는 용어 "연속 섬유"는 무제한 또는 최대 길이의 섬유를 말한다. 실제로는, 제조 공정으로 인해 "연속 섬유"에 하나 이상의 파단이 있을 수 있지만, "연속 섬유"는 소정 길이로 절단된 스테이플 섬유와 구별될 수 있다.

[0032] 다수의 연속 스펀본디드 이성분 섬유를 쉬스-코어 배열 상태로 포함하는 부직웹은 전체로서 본 명세서에 참조로 포함되는 2010년 12월 17일자로 출원된 공동 소유의 미국 특허 출원 제12/971415호에 개시되어 있다. 스펀본디드 이성분 섬유의 쉬스 성분과 코어 성분 사이의 중량비는 바람직하게는 25:75이다. 이성분 섬유는 평균 섬유 직경이 2 마이크론 내지 20 마이크론의 범위이다. 일 실시 형태에 있어서, 각각의 이성분 섬유는 코어의 PET 75 중량% 및 코어를 둘러싸는 쉬스의 PTT 25 중량%를 포함한다. 다른 실시 형태에 있어서, 각각의 이성분 섬유는 코어의 PET 50 중량% 및 코어를 둘러싸는 쉬스의 PTT 50 중량%를 포함한다.

[0033] 다른 실시 형태에 있어서, 각각의 이성분 섬유는 코어의 PET 약 20 중량% 내지 약 80 중량% 및 코어를 둘러싸는 쉬스의 PTT 약 80 중량% 내지 약 20 중량%를 포함한다. 다른 실시 형태에 있어서, 각각의 이성분 섬유는 코어의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 약 25 중량% 내지 약 50 중량% 및 코어를 둘러싸는 쉬스의 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 약 75 중량% 내지 약 50 중량%를 포함한다.

[0034] 개시된 부직웹의 스펀본드 섬유의 쉬스 성분에 사용되는 PTT는 고유 점도가 0.9 dl/g 내지 1.3 dl/g 또는 0.95 dl/g 내지 1.05 dl/g의 범위이다.

[0035] 일 실시 형태에 있어서, "폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트)" (PTT)는 트라이메틸렌 테레프탈레이트 반복 단위 적어도 70 mol%를 포함하는 호모폴리머 또는 코폴리머이다. 바람직한 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트)는 트라이메틸렌 테레프탈레이트 반복 단위 적어도 85 mol%, 더욱 바람직하게는 적어도 90 mol%, 보다 더욱 바람직하게는 적어도 95 또는 적어도 98 mol%, 가장 바람직하게는 약 100 mol%를 포함한다.

[0036] 코폴리머의 예에는 각각 2개의 에스테르 형성기를 갖는 3개 이상의 반응물을 사용하여 제조된 코폴리에스테르가 포함된다. 예를 들어, 코폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트)는 탄소 원자수가 4 내지 12인 선형, 환형, 및 분지형 지방족 다이카르복실산 (예를 들어 부탄다이오산, 펜탄다이오산, 헥산다이오산, 도데칸다이오산, 및 1,4-사이클로-헥산다이카르복실산); 탄소 원자수가 8 내지 12인 테레프탈산 이외의 방향족 다이카르복실산(예를 들어, 아이소프탈산 및 2,6-나프탈렌다이카르복실산); 및 탄소 원자수가 2 내지 8인 선형, 환형, 및 분지형 지방족 다이올 (1,3-프로판다이올 이외의 것, 예를 들어, 에탄다이올, 1,2-프로판다이올, 1,4-부탄다이올, 3-메틸-1,5-펜탄다이올, 2,2-다이메틸-1,3-프로판다이올, 2-메틸-1,3-프로판다이올, 및 1,4-사이클로헥산다이올)로 이루어진 군으로부터 선택되는 코모노머를 사용하여 제조될 수 있다. 코모노머는 전형적으로 약 0.5 내지 약 15 mol%의 범위의 레벨로 코폴리에스테르에 존재하며, 30 mol% 이하의 양으로 존재할 수 있다.

[0037] 일 실시 형태에 있어서, PTT는 재생가능 공급원으로부터 유도되는 1,3-프로판다이올과 테레프탈산 또는 산 등가물의 중축합에 의해 제조된다. 일 실시 형태에 있어서, PTT는 재생가능하게 공급되는 성분 적어도 20 중량%, 경우에 따라서는 적어도 30 중량%를 함유한다. 개시된 부직웹에 적합한 예시적인 PTT는 상표명 "소로나(Sorona)®" 하에 듀폰 컴퍼니(미국 델라웨어주 윌밍턴에 소재)로부터 입수가능하다. 일 실시 형태에 있어서, 개시된 부직웹은 재생가능하게 공급되는 함량이 웹의 전체 중량에 대하여 적어도 5%이다.

[0038] 재생가능하게 공급되는 1,3-프로판다이올은 1,3-프로판다이올의 제조용 공급 원료를 구성하는, 식물에 의해 혼입되는 대기 중 이산화탄소로부터의 탄소를 함유한다. 환언하면, 재생가능하게 공급되는 1,3-프로판다이올은 다만 재생가능한 탄소를 함유하며, 화석 연료 유래의 탄소 또는 석유계 탄소를 함유하지 않는다.

[0039] 1,3-프로판다이올의 특히 바람직한 재생가능 공급원은 재생가능한 생물학적 공급원, 예컨대 옥수수 원료를 사용한 발효 과정을 통해서이다. 예를 들어, 글리세롤을 1,3-프로판다이올로 전환시킬 수 있는 박테리아 균주가 클렙시엘라(*Klebsiella*) 종, 시트로박터(*Citrobacter*) 종, 클로스트리듐(*Clostridium*) 종 및 락토바실러스(*Lactobacillus*) 종에서 발견된다. 이러한 기술은 미국 특허 제5,633,362호, 제5,686,276호 및 제5,821,092호를 비롯하여 몇몇의 공보에 개시되어 있다. 미국 특허 제5,821,092호에는 특히 재조합 유기체를 사용한 글리

세롤로부터의 1,3-프로판다이올의 생물학적 제조 방법이 개시되어 있다. 상기 방법은 1,2-프로판다이올에 대하여 특이성을 갖는 이종성 pdu 다이올 데하이드라타아제(dehydratase) 유전자로 형질 전환된 대장균(*E. coli*) 박테리아를 포함한다. 형질전환된 대장균은 탄소원으로서 글리세롤의 존재 하에 성장되고, 1,3-프로판다이올은 성장 배지로부터 단리된다. 박테리아 및 효모는 글루코오스(예를 들어, 옥수수당) 또는 기타 탄수화물을 글리세롤로 전환시킬 수 있기 때문에, 이들 공보에 개시된 방법은 재생가능한 1,3-프로판다이올 모노머 공급원을 제공한다.

[0040] 그러므로, 재생가능하게 공급되는 1,3-프로판다이올로부터 유도된 PTT는 환경에 대하여 영향을 덜 미치는데, 그 이유는 조성물에서 사용되는 1,3-프로판다이올이 감소 중인 화석 연료를 고갈시키지 않으며, 분해 시에 탄소를 다시 한번 식물에 의해 사용되도록 대기로 되돌려 방출하기 때문이다. 따라서, 본 발명의 조성물은 석유계 1,3-프로판다이올을 포함하는 유사 조성물보다 더 자연적이며 환경에 미치는 영향이 덜한 것을 특징으로 할 수 있다.

[0041] 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET)는 다이에틸렌 글리콜, 사이클로헥산다이메탄올, 폴리(에틸렌 글리콜), 글루타르산, 아젤라산, 세바크산, 아이소프탈산 등을 포함하는 다양한 코모노머를 포함할 수 있다. 이들 코모노머 이외에, 분지제(branching agent), 예를 들어 트라이메스산, 파이로멜리트산, 트라이메틸올프로판 및 트라이메틸올에탄, 및 펜타에리드리톨이 사용될 수 있다. 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)는 공지된 중합 기술에 의해 테레프탈산 또는 이의 저급 알킬 에스테르(예를 들어, 다이메틸 테레프탈레이트) 및 에틸렌 글리콜 또는 이들의 블렌드 또는 혼합물로부터 얻어질 수 있다. 개시된 부직웹의 스펀본드 섬유의 코어 성분에 사용되는 PET는 고유 점도가 0.58 dl/g 내지 0.75 dl/g 또는 0.62 dl/g 내지 0.69 dl/g의 범위이다.

[0042] 쉬스-코어 스펀본드 섬유의 쉬스 및/또는 코어 성분은 기타 통상적인 첨가제, 예컨대 염료, 안료, 산화방지제, 자외선 안정화제, 스핀 피니쉬 등을 포함할 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, 쉬스는 PTT에 분산된 이산화티탄 0.1% 내지 0.33 중량%를 포함하며, 이산화티탄은 평균 입경이 약 300 nm이다.

[0043] 상기에 개시된 부직웹은 예를 들어, 본 명세서에 참조로 포함되는 1999년 8월 2일자로 출원된 미국 특허 출원 제60/146,896호(Rudisill 등; 국제 특허 출원 공개 제WO 01/09425호로 공개됨)에 기재된 바와 같은 당업계에 공지된 스펀본드법을 이용하여 제조될 수 있다. 스펀본드법은 이성분 섬유를 제조하도록, 합체전(pre-coalescent) 다이 - 여기서, 개별 폴리머 성분은 압출 오리피스로부터의 압출 전에 접촉됨 - 또는 합체후(post-coalescent) 다이 - 여기서, 개별 폴리머 성분은 분리형 압출 오리피스를 통해 압출되어 모세관을 빠져 나온 후에 접촉됨 - 를 사용하여 행해질 수 있다.

[0044] 개시된 부직웹은 임의의 적절한 이성분 스피닝 시스템, 예를 들어 노드슨 파이버 스스템즈 인코포레이티드(Nordson Fiber Systems Inc.; 미국 조지아주 덜루스에 소재) 및 힐즈 인코포레이티드(Hills Inc.; 미국 플로리다주 웨스트 멜버른에 소재) 제의 모델 # NF5를 사용하여 제조될 수 있다. 먼저, 2종의 폴리머 PET 및 PTT는 50 ppm 미만의 함수량으로 90℃ 내지 120℃의 범위의 온도에서 건조된다. 건조 후에, 2종의 폴리머는 이들의 융점 초과 및 최저 분해 온도 미만의 온도에서 별도로 압출된다. PTT는 245℃ 내지 265℃에서, PET는 280℃ 내지 295℃에서 압출될 수 있다. 압출 후에, 2종 폴리머를 스핀-팩 어셈블리에 계량하며, 여기에서 2개의 용융 스트림이 별도로 여과된 후에 분배판의 적층물을 통해 합해져서 쉬스-코어 단면을 가진 섬유의 다중 행을 제공한다. 스핀-팩 어셈블리는 285℃ 내지 295℃로 유지된다. PTT 및 PET 폴리머는 0.5 g/구멍(hole)/min 내지 3 g/구멍/min의 폴리머 처리율로 각 모세관을 통해 스피닝될 수 있다. 직사각형 슬롯 제트를 이용한 감쇠력은 섬유 다발에 가해질 수 있다. 제트를 빠져 나온 이성분 섬유는 성형 벨트에 수집되어, 이성분 섬유로 된 부직웹을 형성한다. 부직웹을 벨트에 고정시키는 것을 돕도록 벨트 바로 아래에 진공을 가할 수 있다. 벨트 속도는 다양한 평량의 부직웹을 얻기 위해 변화될 수 있다.

[0045] 부직웹은 당업계에 공지된 방법을 이용하여 열 본딩될 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, 부직웹은 당업계에 공지된 방법을 이용하여 불연속 패턴의 점, 선, 또는 다른 패턴의 간헐적인 본딩으로 열 본딩된다. 간헐적인 열 본딩은 스펀본드 웹의 표면 상의 분리 스폿에 열 및 압력을 적용함으로써, 예를 들어 층상 구조체를 패턴화 캘린더 롤 및 활면 롤에 의해 형성되거나 2개의 패턴화 롤 사이에 형성된 닙을 통해 통과시킴으로써 형성될 수 있다. 1개 또는 2개의 롤을 가열하여 웹을 열 본딩한다. 의복의 최종 용도에서와 같이 웹 통기성이 중요한 경우에는, 웹은 바람직하게는 간헐적으로 본딩되어 더욱 통기성이 있는 웹을 제공한다.

[0046] 한 가지 방법에 있어서, 부직웹은 110℃ 내지 130℃의 범위의 본딩 온도 및 500 N/cm 내지 1500 N/cm의 범위의 본딩 닙 압력에서 2개의 평활한 금속 롤 사이에 형성된 닙에서 열 본딩된다. 최적 본딩 온도 및 압력은 본딩 시의 선속도의 함수이며, 보다 빠른 선속도는 통상 고도의 본딩 온도를 필요로 한다. 그 다음에 열 본딩된 시트

는 롤 상에 권취된다.

[0047] 열 패턴 본딩 시에, 스펀본드 섬유의 쉬스 성분 중의 PTT는 패턴화 롤 상의 융기된 돌기에 대응하는 분리 영역에서 부분적으로 용융되어, 스펀본드 섬유가 함께 본딩하는 융착부(fusion bond)를 형성하여, 밀착 본딩된 스펀본드 시트를 형성한다. 쉬스 성분에 사용되는 본딩 조건 및 폴리머에 따라, 쉬스 성분 중의 폴리에틸렌은 또한 열 패턴 본딩 시에 부분적으로 용융될 수 있다. PET 코어 성분은 열 본딩 시에 용융되지 않으며, 웹의 강도에 기여한다. 본딩 롤 패턴은 당업계에 공지된 것들 중 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 분리된 점 또는 선 본드의 패턴이다. 부직웹은 또한 예를 들어, 혼(horn)과 회전 앤빌(anvil) 롤, 예를 들어 표면에 돌기부 패턴을 갖는 앤빌 롤 사이에 웹을 통과시켜 초음파 에너지를 사용하여 열 본딩될 수 있다.

[0048] 대안적으로, 부직웹은 웹이 다공성 표면에 지지되는 동안에 이들의 교차점에서 서로 접촉하는 섬유를 함께 본딩하기에 충분한 온도에서 공기와 같은 가열 가스가 웹을 통해 통과되는 당업계에 공지된 스루에어(through-air) 본딩법을 이용하여 본딩될 수 있다.

[0049] 쉬스-코어 섬유로서 PTT-PET를 포함하는 스펀본디드 부직웹은 놀랍게도 쉬스-코어 섬유로서 PET-PTT 또는 100% PTT 섬유 또는 100% PET 섬유로 된 비교되는 부직웹보다 높은 강도(인장강도, 그랩 인열강도, 및 뮬렌 파열강도)를 갖는다. 부직웹은 평량이 25 gsm 내지 500 gsm 또는 40 gsm 내지 200 gsm 또는 50 gsm 내지 150 gsm의 범위이다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "세로 방향(MD)"은 부직웹이 제조되는 방향(예를 들어, 부직웹의 제조 시에 섬유가 놓여지는 지지면의 이동 방향)을 말한다. 용어 "가로 방향(XD)"은 통상 웹의 평면에서 세로 방향에 수직인 방향을 말한다.

[0050] 부직웹은 웹의 세로 방향 및 가로 방향에서 측정된(ASTM D1117-01 및 D5035-95에 따라) 단위 평량당 인장강도가 0.7 N/gsm 내지 5 N/gsm 또는 0.75 N/gsm 내지 2 N/gsm의 범위일 수 있다. 부직웹은 웹의 세로 방향 및 가로 방향에서 측정된(ASTM D1117-01에 따라) 단위 평량당 그랩 인열강도가 1.5 N/gsm 내지 10 N/gsm 또는 1.5 N/gsm 내지 5 N/gsm의 범위일 수 있다. 부직웹은 웹의 세로 방향 및 가로 방향에서 측정된 단위 평량당 뮬렌 파열강도가 3.5 KPa/gsm 내지 10 KPa/gsm 또는 3.5 KPa/gsm 내지 5 KPa/gsm의 범위일 수 있다. 부직웹은 웹의 세로 방향 및 가로 방향에서 측정된(ASTM 5733에 따라) 단위 평량당 사다리꼴(trapezoidal) 인열강도가 0.4 N/gsm 내지 5 N/gsm 또는 0.4 N/gsm 내지 0.75 N/gsm의 범위일 수 있다. 부직웹은 프레싱되거나 캘린더링될 수 있다.

[0051] 본 명세서에 기재된 부직웹을 포함하는 절연체는 트라이글리세라이드 오일, 예를 들어 식물유, 식물유계 유체, 및 조류 오일(algal oil)을 포함하는 유전성 유체와 함께 사용될 수 있다. 유전성 유체, 예를 들어 광유, 합성 에스테르, 실리콘 플루이드, 및 폴리알파올레핀도 사용될 수 있다. 전형적으로, 유전성 유체는 함수량이 약 500 ppm 이하이다. 식물유의 예에는 해바라기유, 카놀라유, 평지씨유, 옥수수유, 올리브유, 코코넛유, 팜유, 고 올레산 대두유, 범용 대두유, 피마자유, 및 이들의 혼합물이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 사용될 수 있는 식물유계 유체의 예에는 엔바이로템프(Envirotemp)® FR3™ 유체(쿠퍼 인더스트리즈, 인코포레이티드(Cooper Industries, Inc.)) 및 바이오템프(BIOTEMP)® 생분해성 유전성 절연 유체(ABB)가 있다. 용어 "조류 오일"은 예를 들어, 공개된 특허 출원 제US 2010/0303957호에 개시된 바와 같이, 미세조류 세포, 예컨대 클로렐라, 파라클로렐라, 두날리엘라 등에 의해 제조된 트라이아실글리세롤을 비롯한 지질 성분을 말한다. 사용될 수 있는 고 발화점 탄화수소유의 일례로는 R-템프(Temp)® 탄화수소유(쿠퍼 인더스트리즈, 인코포레이티드)가 있다. 합성 에스테르의 예에는 탄소 원자수가 약 10 미만인 쇄 길이로 된 지방산 부분을 포함하는 폴리올 에스테르가 포함된다. 사용될 수 있는 시판되는 합성 에스테르에는 상표명 마이델(Midel)® 7131(영국 맨체스터 소재의 더 미카나이트 앤드 인슐레이터스 컴퍼니(The Micanite and Insulators Co.)), 레올렉(REOLEC)® 138 유체(영국 맨체스터 소재의 에프엠씨(FMC)), 및 인바이로템프 200 내화성 유체(쿠퍼 파워 플루이드 시스템즈(Cooper Power Fluid Systems))로 판매되는 것들이 포함된다.

[0052] 일 실시 형태에 있어서, 유전성 유체는 트라이글리세라이드 오일을 포함한다. 일 실시 형태에 있어서, 트라이글리세라이드 오일은 식물유, 식물유계 유체, 조류 오일, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 일 실시 형태에 있어서, 식물유는 고 올레산 대두유를 포함한다.

[0053] 본 명세서에 기재된 부직웹을 포함하는 절연체는 또한 펜타에리드리톨, 트라이메틸올프로판, 네오펜틸 글리콜, 또는 이들의 조합을 포함하는 폴리올과, 지방산 부분을 포함하는 고 올레산 대두유로부터 유래되는 지방산 에스테르의 혼합물의 반응으로부터 유도되는 폴리올 에스테르의 혼합물을 포함하는 유전성 유체와 함께 사용될 수 있으며, 상기 고 올레산 대두유는 i) 상기 대두유 중의 지방산 부분이 65%를 초과하는 C18:1 함량; 및 ii) 상기 대두유 중의 지방산 부분이 20% 미만인 C18:2와 C18:3의 배합 함량을 갖는다. 이러한 유전성 유체는 우수한 산

화안정성을 비롯한 다양한 바람직한 특성을 갖는다. 산화안정성은 유전성 유체의 불포화도와 관련되어 있으며, 예를 들어 오일 안정성 지수를 측정하기 위한 표준 방법을 사용하여 측정될 수 있다. 폴리올 에스테르의 혼합물을 제조하는데 사용되는 대두유의 고 올레산 함량은 유전성 유체에 우수한 산화안정성을 제공하는데 도움이 된다. 게다가, 이러한 유전성 유체는 용이하게 생분해가능한 식물유로부터 유래되기 때문에 생분해성인 것으로 예측된다. 조 HOS 오일의 지방산으로부터 유도되는 TMP 에스테르의 혼합물을 포함하는 유전성 유체는 OECD 가이드라인 301B에 따라 28일간의 CO_2 발생 시험의 조건 하에 "용이한 생분해(Ready Biodegradation)" 기준을 충족시키는 것으로 밝혀졌다. 공개된 캐나다 특허 출원 제CA 2594765호에는 트라이메틸올프로판의 트라이올레에이트 에스테르에 대한 생분해도(28d BOD/COD)가 72%인 것으로 개시되어 있다. 바람직한 실시 형태에 있어서, 유전성 유체는 HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 폴리올 에스테르의 혼합물 적어도 약 30 중량%, 적어도 약 50 중량%, 적어도 약 70 중량%, 적어도 약 80 중량%, 또는 적어도 약 90 중량% 내지 약 100 중량%를 포함한다.

[0054] 일 실시 형태에 있어서, 유전성 유체는 트라이글리세라이드 오일, 폴리올 에스테르를 포함하는 혼합물, 또는 이들의 조합을 포함하며; 상기 트라이글리세라이드 오일은 식물유, 식물유계 유체, 조류 오일, 또는 이들의 혼합물을 포함하고; 폴리올 에스테르를 포함하는 상기 혼합물은 a) 펜타에리드리톨, 트라이메틸올프로판, 네오펜틸 글리콜, 또는 이들의 조합을 포함하는 폴리올과; b) 지방산 부분을 포함하는 고 올레산 대두유로부터 유도되는 지방산 에스테르의 혼합물의 반응으로부터 유도되며; 상기 고 올레산 대두유는 i) 상기 대두유 중의 지방산 부분이 65%를 초과하는 C18:1 함량; 및 ii) 상기 대두유 중의 지방산 부분이 20% 미만인 C18:2와 C18:3의 배합 함량을 갖는다.

[0055] 식물유는 통상 포화 및 불포화 유기산의 트라이글리세라이드 에스테르의 비율이 높다. 올레산은 해바라기유, 올리브유, 홍화유, 카놀라유, 및 대두유를 비롯한 다수의 천연 오일에 트라이글리세라이드 에스테르로서 발견된 단일 불포화산이다. 고 올레산 대두(HOS) 유는 전체로서 본 명세서에 참조로 포함되는 국제 특허 공개 제WO 94/11516호에 개시된 바와 같이, 고 올레산 함량을 수득하도록 유전자 변형된 고 올레산 대두 종자로부터 유도될 수 있다. 고 올레산 대두 종자는 올레산이 대두유 중의 지방산 부분 65% 초과, 바람직하게는 대두유 중의 지방산 부분 75% 초과를 차지하는 대두 종자이다. 고 올레산 대두유는 전체로서 본 명세서에 참조로 포함되는 미국 특허 제5,981,781호에 개시된 바와 같이, 고 올레산 대두 종자로부터 유도될 수 있다. 고 올레산 대두유는 정제, 표백, 및 탈취된 고 올레산 대두유(RBD HOS 오일)를 얻기 위해, 미국 특허 제5,981,781호에 기재된 바와 같이, 정제, 표백, 및 탈취와 같은 공정 단계에 의해 정제될 수 있다. HOS 오일 및/또는 RBD HOS 오일은 폴리올 에스테르의 혼합물을 포함하는 유전성 유체를 제조하도록 본 명세서에 개시된 방법에 사용될 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, HOS 오일은 정제, 표백, 및 탈취된 고 올레산 대두유를 포함할 수 있다.

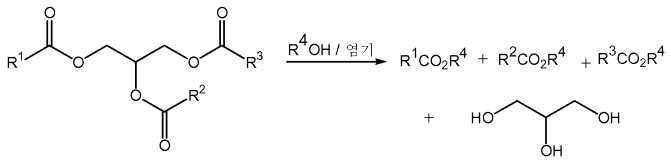
[0056] 트라이글리세라이드 조성은 3개의 지방산 분자에 결합된 글리세롤 골격이다. 순 식물유는 소량의 짧고/짧거나 긴 탄소쇄도 존재할 수 있지만, 탄소쇄가 통상 16개 내지 22개의 범위의 탄소 원자로 된 특정한 지방산의 트라이글리세라이드이다. 탄소쇄가 이중 결합을 갖지 않는 경우에는, 포화 오일이며, Cn:0(여기서, n은 탄소 원자수임)으로 나타낸다. 1개의 이중 결합을 갖는 탄소쇄는 단일 불포화 상태로, Cn:1로 나타내며; 2개의 이중 결합을 갖는 탄소쇄는 Cn:2로 나타내며, 3개의 이중 결합을 갖는 탄소쇄는 Cn:3으로 나타낸다. 예로서, 팔미트산은 C16:0 산이고, 스테아르산은 C18:0 산이며, 올레산은 C18:1 산이고, 리놀레산은 C18:2 산이며, 리놀렌산은 C18:3 산이다. 산은 트라이글리세라이드로서 결합 상태로 존재하고, 오일이 가수분해되는 경우에는, 산 성분 및 글리세롤 성분으로 분리된다.

[0057] 고 올레산 대두유는 상기 대두유 중의 지방산 부분이 65%를 초과하는 C18:1 함량 및 상기 대두유중의 지방산 부분이 20% 미만인 C18:2와 C18:3의 배합 함량을 갖는다. 일 실시 형태에 있어서, HOS 오일은 지방산 부분이 약 70%를 초과하는 C18:1 함량, 및 지방산이 15% 미만인 C18:2와 C18:3의 배합 함량을 갖는다. 일 실시 형태에 있어서, HOS 오일은 지방산 부분이 15% 미만인, C16:0과 C18:0의 배합 함량을 추가로 포함한다. 일 실시 형태에 있어서, HOS 오일은 지방산 부분이 약 75%를 초과하는 C18:1 함량, 및 지방산 부분이 10% 미만인 C18:2와 C18:3의 배합 함량을 갖는다. 일 실시 형태에 있어서, HOS 오일은 지방산 부분이 약 80%를 초과하는 C18:1 함량, 및 지방산 부분이 10% 미만인 C18:2와 C18:3의 배합 함량을 갖는다.

[0058] 폴리올 에스테르의 혼합물은 HOS 오일로부터 2개의 합성 단계로 얻어질 수 있다. 제 1 합성 단계에서, 지방산 부분을 포함하는 HOS 오일은 알코올과의 염기 촉매 반응에 의해 글리세롤 및 지방산 에스테르의 혼합물로 전환된다. 지방산 에스테르의 혼합물은 HOS 오일의 지방산 부분을 포함한다. 제 1 합성 단계는 하기 반응 도식 I에 나타내며, 여기서 알코올은 R^4OH로 나타내고, R^1, R^2, 및 R^3는 트라이글리세라이드 출발 물질 및 지방산 에스

테르 생성물 $R^1CO_2R^4$, $R^2CO_2R^4$, 및 $R^3CO_2R^4$의 지방산 부분의 동일하거나 상이한 C_{15} 내지 C_{21} 탄소쇄를 나타낸다.

반응 도식 I에서, 상기 본 명세서에서 고 올레산 대두유의 실시 형태에 기재된 지방산 부분의 C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, 및 C18:3 함량이 충족되도록 HOS 오일이 트라이글리세라이드의 혼합물을 포함하지만, 단 하나의 트라이글리세라이드로 된 HOS 오일이 출발 물질로서 나타나 있는 것에 주목한다.



[0059]

[0060] 반응 도식 I

[0061] 제 2 합성 단계에서, 지방산 에스테르 $R^1CO_2R^4$, $R^2CO_2R^4$, 및 $R^3CO_2R^4$의 혼합물은 글리세롤 이외의 폴리올과 반응하여, HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 폴리올 에스테르의 혼합물이 제조된다. 폴리올 에스테르의 혼합물을 제조하는 방법은 다음과 같이 행해질 수 있다.

[0062] HOS 오일은 제 1 염기 촉매의 존재 하에 탄소수가 1 내지 5인 쇄길이를 갖는 지방족 모노알코올과 반응하여, HOS 오일의 지방산 부분에 대응하는 지방산 에스테르의 혼합물 및 글리세롤을 포함하는 반응 혼합물이 제조된다. 반응 도식 I에서, 모노알코올은 R^4OH(여기서, R^4는 탄소수가 1 내지 5인 알킬기를 나타냄)로 나타낸다. 이러한 에스테르 교환 반응은 (1) 과량의 모노알코올(HOS 오일에 대하여, 약 25 내지 50 중량%)을 사용하여, (2) HOS 오일의 지방산 부분의 에스테르 교환 반응 시에 생성되는 글리세롤을 분리 및 제거함으로써 완료될 수 있다. 글리세롤의 분리 및 제거에 의해서도, 이러한 단계에서 얻어진 에스테르 혼합물이 가능한한 HOS 오일의 트라이글리세라이드를 함유하지 않게 될 수 있다. 글리세롤은 예를 들어, 반응 혼합물을 냉각시켜, 반응 혼합물보다 밀도가 높은 글리세롤로 인해 글리세롤 하부층을 생성하도록 함으로써 분리될 수 있다. 액체/액체 추출, 용매 추출, 염석, 또는 에스테르화된 생성물의 파괴를 일으키지 않는 다른 분리 방법과 같은 다른 통상적인 분리 수단이 사용될 수 있다. 분리 후에, 글리세롤 하부층은 당업계에 공지된 임의의 통상적인 방법에 의해 물리적으로 제거될 수 있다.

[0063] 모노알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올 이성질체, 부탄올 이성질체, 펜탄올 이성질체, 또는 이들의 조합을 포함한다. 일 실시 형태에 있어서, 모노알코올은 메탄올을 포함한다. 제 1 염기 촉매는 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 나트륨 메톡사이드, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 당업자에 알려진 다른 염기 촉매가 사용되어 동일한 결과를 얻을 수 있으며, 임의의 이러한 촉매가 본 발명의 실시에 유용할 수 있다. 사용되는 제 1 염기 촉매의 양은 사용되는 HOS 오일의 양에 대하여, 전형적으로 약 0.1 중량% 내지 약 1.0 중량%, 예를 들어 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%이다. 다량의 염기가 사용될 수 있으나, 필요로 하지 않거나 경제적이지 않을 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, 제 1 염기 촉매는 탄산나트륨을 포함한다. 일 실시 형태에 있어서, 제 1 염기 촉매는 탄산칼륨을 포함한다. 식물유의 대응하는 메틸 에스테르로의 에스테르 교환 반응은 잘 알려져 있으며, 바이오디젤을 제조하는데 널리 사용된다(예를 들어, 문헌[J. Braz. Chem. Soc., 1998, *9*, 199-210] 참조).

[0064] HOS 오일을 지방족 모노알코올과 반응시키기 위한 적절한 반응 조건은 약 25℃ 내지 약 150℃, 예를 들어 약 50℃ 내지 약 100℃의 반응 온도, 및 약 30분 내지 약 4시간의 반응 시간을 포함한다. 일 실시 형태에 있어서, 반응은 대기압 및 환류 조건 하에 약 3시간 이상 행해질 수 있다.

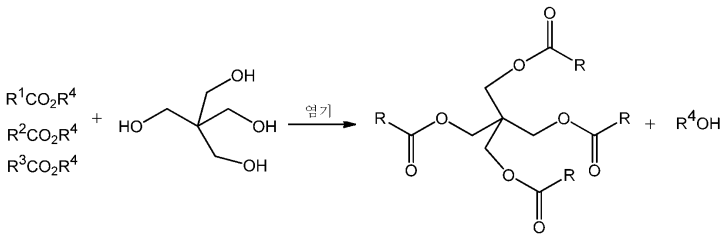
[0065] 일 실시 형태에 있어서, HOS 오일과 지방족 모노알코올의 반응은 다단계 방법에서 1회 이상 반복될 수 있다. 제 1 단계는 상기 본 명세서에 기재된 바와 같이 행해진다. 제 1 단계의 종료 시에, 글리세롤 부산물의 하부층을 분리하여 제거하고, 더 많은 메탄올 및 염기 촉매를 트라이글리세라이드 및 지방산 에스테르를 포함하는 혼합물에 첨가하여, 계속해서 반응 혼합물을 가열하여, 글리세롤 및 지방산 에스테르의 혼합물을 포함하는 제 2 반응 혼합물을 생성시킨다. 글리세롤의 제거, 더 많은 메탄올 및 염기의 첨가, 및 가열 단계는 HOS 오일에 함유된 트라이글리세라이드가 지방산 에스테르로 에스테르 교환될 때까지 반복된다. 일 실시 형태에 있어서, HOS 오일과 지방족 모노알코올의 반응은 2단계로 행해진다. 2단계 공정에서, 사용되는 HOS 오일의 양에 대하여, 총 약 30 중량%의 모노알코올 및 총 약 0.1 중량% 내지 약 1.0 중량%, 예를 들어 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중

량%의 염기 촉매가 사용된다.

[0066] 글리세롤 및 과량의 지방족 모노알코올의 제거 후에, 얻어진 지방산 에스테르의 혼합물은 추가의 처리없이 공정의 다음 단계에서 사용될 수 있다. 이러한 에스테르 교환 반응의 수율은 거의 정량적이다. 그러나, 임의로 얻어진 지방산 에스테르의 혼합물은 약간의 잔류 글리세롤 및/또는 글리세롤 에스테르(트라이글리세라이드)를 가질 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, 혼합물에 존재하는 글리세롤 및/또는 글리세롤 에스테르는 10% 미만이다. 다른 실시 형태에 있어서, 지방산 에스테르 혼합물 중의 글리세롤 및/또는 글리세롤 에스테르는 5% 미만, 3% 미만, 또는 1% 미만이다. 일 실시 형태에 있어서, 지방산 에스테르의 혼합물은 실질적으로 글리세롤 및/또는 글리세롤 에스테르를 함유하지 않는다. 지방산 에스테르의 혼합물 중의 지방산 부분의 조성은 HOS 오일의 지방산 부분의 조성에 상당한다.

[0067] 그 다음에, 지방산 에스테르는 제 2 염기 촉매의 존재 하에 폴리올과 반응하여, 제 1 합성 단계에서 사용되는 지방족 모노알코올 및 HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 폴리올 에스테르의 혼합물을 포함하는 반응 혼합물이 생성된다. 제 2 염기 촉매는 제 1 촉매와 동일한 촉매의 군으로부터 선택될 수 있으며, 제 1 촉매와 동일하거나 제 1 촉매와 상이할 수 있다. 폴리올은 펜타에리드리톨, 트라이메틸올프로판, 네오펜틸 글리콜, 또는 이들의 조합을 포함한다. 이러한 에스테르 교환 반응은 약간 과량의 HOS 오일의 지방산 에스테르, 예를 들어 폴리올의 총 하이드록실기에 관하여 약 1.15 내지 약 1.5 당량을 사용하고, 폴리올과의 에스테르 교환 반응 시에 생성되는 모노알코올을 제거하여, 고 전환율로 진행될 수 있다. 임의로, 미반응 지방산 에스테르는 증류에 의해 제거될 수 있다.

[0068] 일 실시 형태에 있어서, 폴리올은 펜타에리드리톨을 포함하고, 제 2 합성 단계는 하기 반응 도식 II(여기서, R^1, R^2, R^3, 및 R^4 는 상기에 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다)에 도시된 바와 같이 나타낼 수 있다. 반응 도식 II에서, 상기 본 명세서에 기재된 HOS 오일의 지방산 부분의 C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, 및 C18:3 함량이 충족되도록 지방산 에스테르의 출발 혼합물이 다양한 지방산 에스테르를 포함하지만, 단지 3개의 지방산 에스테르로 된 출발 혼합물이 나타나 있는 것에 주목한다. 게다가, HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 펜타에리드리톨 에스테르의 혼합물이 생성되고, R이 R^1, R^2, 및 R^3, 또는 임의의 조합일 수 있지만, 단 하나의 범용 폴리올 에스테르 생성물이 나타나 있다.

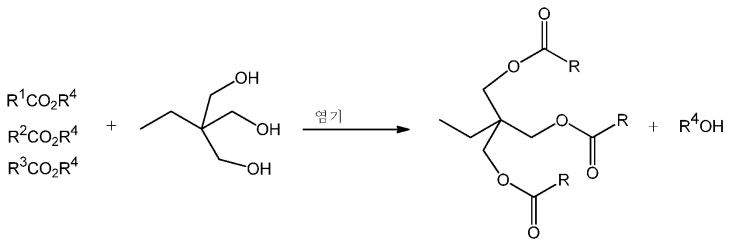


$R = R^1, R^2,$ 또는 R^3

[0069]

[0070] 반응 도식 II

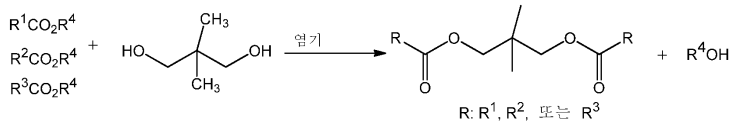
[0071] 일 실시 형태에 있어서, 폴리올은 트라이메틸올프로판을 포함하며, 제 2 합성 단계는 하기 반응 도식 III(여기서, R^1, R^2, R^3, 및 R^4 는 상기에 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다)에 도시된 바와 같이 나타낼 수 있다. 반응 도식 IIII에서, 상기 본 명세서에 기재된 HOS 오일의 지방산 부분의 C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, 및 C18:3 함량이 충족되도록 지방산 에스테르의 출발 혼합물이 다양한 지방산 에스테르를 포함하지만, 단지 3개의 지방산 에스테르로 된 출발 혼합물이 나타나 있는 것에 주목한다. 게다가, HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 트라이메틸올프로판 에스테르의 혼합물이 생성되고, R이 R^1, R^2, 및 R^3, 또는 임의의 조합일 수 있지만, 단 하나의 범용 폴리올 에스테르 생성물이 나타나 있다.



[0072]

[0073] 반응 도식 III

[0074] 일 실시 형태에 있어서, 폴리올은 네오펜틸 글리콜을 포함하고, 제 2 합성 단계는 하기 반응 도식 IV(여기서, R^1, R^2, R^3, 및 R^4는 상기에 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다)에 도시된 바와 같이 나타낼 수 있다. 반응 도식 IV에서, 상기 본 명세서에 기재된 HOS 오일의 지방산 부분의 C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, 및 C18:3 함량이 충족되도록 지방산 에스테르의 출발 혼합물이 다양한 지방산 에스테르를 포함하지만, 단지 3개의 지방산 에스테르로 된 출발 혼합물이 나타나 있는 것에 주목한다. 게다가, HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 네오펜틸 글리콜 에스테르의 혼합물이 생성되고, R이 R^1, R^2, 및 R^3 또는 임의의 조합일 수 있지만, 단 하나의 범용 폴리올 에스테르 생성물이 나타나 있다.



[0075]

[0076] 반응 도식 IV

[0077] 본 발명의 임의의 반응 도식에서, 제 2 염기 촉매는 제 1 염기 촉매와 동일한 촉매의 군으로부터 선택될 수 있으며, 제 1 촉매와 동일하거나 제 1 촉매와 상이할 수 있다. 제 2 염기 촉매는 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 나트륨 메톡사이드, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, 제 2 염기 촉매는 수산화칼륨을 포함한다. 전형적으로, 반응 온도는 고 반응 속도를 유지하면서 모노알코올 부산물의 격렬한 비등 및 폴리올의 손실을 피하기 위해, 폴리올 에스테르로의 전환이 진행됨에 따라 서서히 증가된다. 보다 많은 휘발성 모노알코올 R^4OH가 감압 하에 증류에 의해 제거될 수 있다. 지방산 에스테르를 폴리올과 반응시키기 위한 적절한 반응 조건은 0.67 kPa(5 torr) 내지 약 13.3 kPa(100 torr)의 범위의 진공 하에서의 약 50 ℃ 내지 약 200℃의 반응 온도 및 약 5시간 내지 약 150시간의 반응 시간을 포함한다. 펜타에리드리톨 에스테르를 고 전환율로 제조하기 위해서는 고온 및 긴 반응 시간을 요할 수 있다.

[0078] 모노알코올 및 임의로 미반응 지방산 에스테르의 제거 후에, 폴리올 에스테르의 혼합물은 예를 들어, 혼합물을 원심분리하여 이를 얇은 실리카 겔 층을 통과시킴으로써 임의의 고 비점 부산물로부터 분리될 수 있다. 그 다음에 폴리올 에스테르의 혼합물은 110℃에서 전형적으로 약 1시간 동안 완전 진공(0.067 kPa [0.5 torr] 이하)에서 건조되어, 최종 폴리올 에스테르의 혼합물이 얻어질 수 있다.

[0079] 유사하게는, 폴리올 에스테르의 혼합물은 예를 들어, 해바라기유, 카놀라유, 홍화유, 평지씨유, 옥수수유, 올리브유, 코코넛유, 팜유, 피마자유, 범용 대두유, 고 올레산 해바라기유, 고 올레산 카놀라유, 및 이들의 혼합물을 포함하나 이에 한정되지 않는 기타 식물유로부터 얻어질 수 있다. 폴리올 에스테르의 혼합물의 특성, 예를 들어 불포화 및 포화 부분, 예컨대 C18:1, C18:2, C13:3, C16:0, 및 C18:0 부분의 함량은 이것이 유래하는 식물유(들)의 조성을 반영할 수 있다. 임의로, 폴리올 에스테르의 혼합물은 예를 들어, 하나 이상의 폴리올 에스테르를 혼합물로부터 분리하거나, 하나 이상의 폴리올 에스테르에 대하여 혼합물을 농축시키거나 격감시키기 위해, 증류에 의해 정제될 수 있다. 폴리올 에스테르의 혼합물을 제조하는 방법의 일 실시 형태에 있어서, 상기 방법은 고 올레산 대두유 이외에도, 고 올레산 대두유 외의 적어도 하나의 식물유를 제공하는 것을 추가로 포함한다.

[0080] 카길, 인코포레이티드(Cargill, Inc.)에서 입수가능한 IMC-130 카놀라유는 올레산 함량이 약 75%이고, 다가 불포화 지방산 함량(C18:2 및 C18:3)이 약 14%이다. 미국 특허 제5,767,338호에는 IMC-130의 식물 및 종자가 기

재되어 있다. 또한 미국 특허 제5,861,187호를 참조한다. 예를 들어, 올레산 함량이 약 77% 내지 약 81%, 또는 약 86% 내지 약 92%인 고 올레산 해바라기유가 미국 테너시주 멤피스에 소재에 소재하는 에이.씨. 훔코(A.C. Humko)로부터 얻어질 수 있다. 미국 특허 제4,627,192호에는 고 올레산 해바라기유가 기재되어 있다.

[0081] 유전성 유체는 유전성 유체의 총 중량에 대하여, 다른 유전성 유체, 예컨대 식물유, 식물유계 유체, 폴리올과, 고 올레산 대두유, 광유, 합성 에스테르, 실리콘 플루이드 및 폴리알파올레핀으로부터 유도되는 지방산 에스테르의 혼합물의 반응으로부터 유도되는 폴리올 에스테르의 혼합물을 포함하는 블렌딩 성분 약 1 중량% 내지 약 70 중량%, 예를 들어 약 1 중량% 내지 약 50 중량%, 약 1 중량% 내지 약 30 중량%, 약 1 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 10 중량%를 추가로 포함할 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, 유전성 유체는 식물유, 광유, 실리콘 플루이드, 합성 에스테르, 폴리알파올레핀, 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 블렌딩 성분을 추가로 포함한다.

[0082] 유전성 유체는 유용한 첨가제, 예를 들어 산화방지제, 금속 부동태화제(metal passivator), 금속 불활성화제, 특히 구리 불활성화제, 부식 억제제, 난연제, 열안정제, 점도 조절제, 유동점 강하제, 소포제, 산염기 지시약, 산 스캐빈저, 가소제, 및 염료를 포함할 수 있지만, 단, 상기 첨가제가 조성물에 용해되고, 고온에서 열적으로 안정하며, 유전성 유체 또는 절연체의 전기적 특성에 악영향을 미치지 않는 것을 조건으로 한다. 일 실시 형태에 있어서, 유전성 유체는 산화방지제, 부식 억제제, 금속 불활성화제, 산 스캐빈저, 및 유동점 강하제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제를 추가로 포함한다.

[0083] 가장 통상적인 산화방지제는 천연 또는 합성 페놀, 힌더드 페놀, 퀴논, 하이드로퀴논, 및 이들의 유도체이다. 식물유와 용이하게 블렌드될 수 있는 유용한 산화방지제의 예에는 부틸화 하이드록시아니솔(BHA), 삼차 부틸 하이드로퀴논(TBHQ), 부틸화 하이드록실톨루엔(BHT), 하이드로퀴논 모노메틸 에테르(MEHQ), 로놀(Ionol)® 926, 로놀® LC, 에톡시퀸, 페노티아진, 이르가녹스(Irganox)® 259, 치마소브(Chimassorb)® 944, 이르가녹스® 1330, 이르가녹스® E201, 피로갈롤, 카테콜, 카테킨, 메틸하이드로퀴논, 4-메톡시페놀, 2-페닐하이드로퀴논, 카테킨, 메톡시 하이드로퀴논, 다이메톡시 페놀, 아스코르브산, 토코페롤, 및 토코트라이에놀이 포함된다. 산화방지제는 사용 중에 유전성 유체 및/또는 절연체의 분해를 방지하거나 감소시키도록 약 100 ppm 내지 약 10,000 ppm, 예를 들어 약 500 ppm 내지 약 5000 ppm, 또는 약 800 ppm 내지 약 2500 ppm의 양으로 유전성 유체에 첨가될 수 있다.

[0084] 일반적으로 유동점 강하제는 예를 들어, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 코폴리머, 또는 에스테르, 예컨대 스테아릴 메타크릴레이트, 아이소데실 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 및 라우릴 아크릴레이트일 수 있다. 유동점 강하제의 첨가는 유전성 유체의 유동점을 효과적으로 감소시킬 수 있으며, 이의 저온 유동성을 향상시킨다. 유용한 유동점 강하제의 예에는 에너플로(Enerflow) 107671A(미국 뉴욕주 버팔로에 소재하는 에너테크 랩스. 인코포레이티드(Enertech Labs. Inc.) 인피니움(Infineum) V385, 인피니움 387(영국 옥스퍼드에 소재하는 옥스퍼드셔(Oxfordshire)), 아클루베(Aclube) P-D3000, 아클루베 P-D4070(일본 도쿄에 소재하는 산요 케미컬즈(Sanyo Chemicals))이 포함된다. 유동점 강하제는 유전성 유체의 중량에 대하여, 약 1 중량% 내지 약 15 중량%, 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로 유전성 유체에 첨가될 수 있다.

[0085] 금속 부동태화제 및 금속 불활성화제는 일반적으로, 부동태화하는 부식 억제 효과를 제공하도록 금속 또는 금속 산화물 표면에 결합할 수 있는 헤테로원자, 예컨대 질소, 산소, 황 및 이황화물을 포함하는 유기 물질이다. 불활성 금속 킬레이트의 형성에 의해 액체상에서의 금속 촉매 산화를 감소시켜, 전기 장치에서 구리와 같은 금속의 원치 않는 용해를 감소시킬 수 있는 화합물도 있다. 유전성 유체와 함께 사용하기에 적합한 금속 부동태화제 및 금속 불활성화제의 예에는 다이살리실리덴다이아민, 안트라닐산, 벤조트라이아졸 및 톨릴트라이아졸이 포함된다.

[0086] 산 스캐빈저는 산이 전기 장치, 예컨대 변압기에서 금속 또는 고체 절연체와 반응하지 않도록, 유전성 유체의 열분해에 의해 생성될 수 있는 산을 중화시키기 위해 유전성 유체에 첨가될 수 있다. 유용한 산 스캐빈저의 예에는 하이드로탈사이트, 금속 지방산 에스테르(예를 들어, 스테아르산아연, 스테아르산칼슘, 나트륨 2-에틸헥사노에이트), 에폭시 에스테르, 제올라이트, 이온성 액체, 이미다졸, 하이세이프(Hysafe)®539, 사이팍스(Sipax)® AC-207, 하이사이트(Hycite)®713, 시시트(Ceasit)™ AV, 카듀라(Cardura) E10P, 및 바실(Basil)™이 포함된다. 산 스캐빈저는 유전성 유체의 중량에 대하여, 약 0.01 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.05 중량% 내지 약 2 중량%의 양으로 유전성 유체에 첨가될 수 있다.

[0087] 본 명세서에 개시된 절연체는 본 명세서에 개시된 부직웹의 특성을 갖는 전기 절연체를 필요로 하는 용도, 예를

들어 액체 충전식 전력 변압기(liquid-filled power transformer), 배전 변압기(distribution transformer), 견인 변압기(traction transformer), 반응기(reactor), 및 스위치와 탭 전환기(tap changer)와 같은 이들의 부속 기기 - 이들 모두는 유체 충전식임 - 에 사용하기에 적합하다. 유전성 유체 및 본 명세서에 기재된 부직웹을 포함하는 고체 절연체의 조합에 의해, 전기 장치에 대하여 전기 절연성을 부여한다. 일 실시 형태에 있어서, 본 명세서에 개시된 절연체를 포함하는 전기 장치는 변압기, 전기 커패시터, 유체 충전식 송전선, 전력 케이블, 전기 인덕터, 또는 고압 스위치이다. 일 실시 형태에 있어서, 전기 장치는 폐쇄형 변압기이다. 일 실시 형태에 있어서, 전기 장치는 불활성 가스를 포함하는 헤드스페이스를 갖는 개방형 변압기이다. 일 실시 형태에 있어서, 유전체는 적어도 약 5 중량%, 적어도 약 10 중량%, 적어도 약 15 중량%, 또는 적어도 약 20 중량%의 유전성 유체로 함침된 본 명세서에 기재된 부직웹을 포함한다. 유전체가 유전성 유체로 포화되도록 유전성 유체로 함침될 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, 부직웹은 약 160℃에서 식물유에 약 4주간 침지시킨 후의 세로 방향 파단시 인장강도 유지율이 적어도 약 70%이다. 일 실시 형태에 있어서, 부직웹은 약 160℃에서 식물유에 약 4주간 침지시킨 후의 세로 방향 신장률 유지율이 적어도 약 55%이다.

[0088] 액체 충전식 변압기에 저가의 절연체를 사용하는 경우에, 본 명세서에 개시된 부직웹은 부직웹이 고 인장강도를 유지할 수 있어서, 변압기에 연장된 수명을 제공할 수 있기 때문에, 제조업자 및 소비자에게 장기적 이익을 부여할 수 있다. 유리하게는, 부직웹은 셀룰로오스 절연체와는 달리, 노화 시에 물을 방출하지 않는다. 또한, 부직웹은 양호한 가요성 및 탄성 특성을 유지할 수 있는 반면에, 셀룰로오스 절연체는 분해 시에 부서지기 쉬워질 수 있으며, 셀룰로오스 분해의 작은 부유 부산물은 변압기의 절연 파손을 일으킬 수 있다.

[0089] 본 명세서에 개시된 절연체는 또한 유전체 매질이 공기인 건식 변압기에서 잘 기능할 것으로 여겨진다.

[0090] 특정 첨가제, 예컨대 산화방지제, 유동점 강하제, 산 스캐빈저, 및 가소제는 또한 유전성 유체의 열 성능 능력(thermal capability)을 향상시킬 수 있음과 동시에, 부직웹, 부직웹을 포함하는 절연체, 및 부직웹을 포함하는 유전체의 역학적 성능에 긍정적인 영향을 미칠 수 있다.

[0091] 본 명세서에 개시된 절연체, 유전체 장치, 및 유전체는 크라프트 종이 및/또는 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이를 추가로 포함할 수 있다. 각각, 코어의 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 약 20 중량% 내지 약 80 중량%, 및 코어를 둘러싸는 쉬스의 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) 약 80 중량% 내지 약 20 중량%를 포함하는 다수의 연속 스펀본디드 폴리에스테르 이성분 섬유를 포함하는 부직웹과, 크라프트 종이 및/또는 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이의 조합에 의해, 저가로 요구된 전기 특성을 부여함으로써 유리하게 될 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, 부직웹 및 크라프트 종이 및/또는 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이는 변압기 코일 및 코어, 커넥터, 및 와이어의 다층 랩핑(multilayered wrapping)을 제공하는데 사용될 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, 부직웹은 주로 변압기의 원통부 둘레에 초기층을 랩핑하는데 사용될 수 있고, 크라프트 종이 및/또는 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이는 추가의 층을 랩핑하는데 사용될 수 있으며; 부직웹의 사용으로, 고도의 인열 저항 및 우수한 곡률 반경 순응성(conformability)을 제공할 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, 변압기 절연체는 부직웹 및 크라프트 종이 및/또는 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이로 된 층을 포함할 수 있으며, 부직웹 또는 크라프트 종이는 변압기에 발생되는 열 및 자속 구배에 따라 제 1 층 또는 최종층으로서 사용될 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, 변압기 둘레의 절연체는 크라프트 종이 및/또는 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이를 포함할 수 있으며, 역학적으로 더 강한 부직웹이 크라프트 종이를 보호하도록 이것 위에 외층으로서 사용될 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, 부직웹과 크라프트 종이 및/또는 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이의 조합은 유전성 유체가 절연체에 침투되는 것을 제어하도록 사용될 수 있으며, 낮은 침투성을 갖는 재료를 변압기의 고온 표면에 배치하여, 보다 양호한 유전성 유체의 유동성을 제공할 수 있다.

[0092] 실시예

[0093] 하기 재료를 실시예에서 사용하였다. 모든 시판용 시약은 달리 언급하지 않는 한, 일반적으로 용인된 것을 사용하였다.

[0094] 하기 지방산의 트라이글리세라이드를 함유하는 정제, 표백, 및 탈취된 고 올레산 대두유(RBD HOS 오일, 본 명세서에서 "HOS 오일"로 명명됨)를 미국 특허 제5,981,781호에 따라 얻었다: 팔미트산(6.5 중량%), 스테아르산(4.15 중량%), 올레산(73.9 중량%), 리놀레산(8.77 중량%), 및 리놀렌산(2.94 중량%). 6.67 Pa(50 mTorr) 진공을 가해 90℃에서 4시간 동안 회전증발기(rotovap)로 오일을 주의하여 건조시켰다.

[0095] 가속 안정도 시험에 앞서, 시판용 광유 유니볼트(UNIVOLT) N 61 B(미국 버지니아주 페어팍스에 소재하는 엑슨모빌(ExxonMobil))를 일반적으로 용인된 것으로서 건조시키고 않고 사용하였다. 유니볼트 N 61 B는 수소 처리된

경질 나프텐 증류액(석유)으로서 표현될 수 있다. 이것이 사용되는 실시예 및 비교예에서 "광유"로 명명된다.

[0096] 시판용 크라프트 종이 및 시판용 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이(22HCC)를 와이드만 일렉트리컬 테크놀러지 인코포레이티드(Weidmann Electrical Technology Inc.; 미국 버몬트주 세인트 존스버리에 소재)로부터 얻었다. 에폭시화 대두유(바이코플렉스(Vicoflex) 7170))를 아르케마 인코포레이티드(Arkema Inc.; 미국 미네소타주 블루밍 프레리에 소재)로부터 얻었다. 삼차 부틸 하이드로퀴논(TBHQ, 95%, cat.#112941), 카테킨, 및 에폭시화 대두 아크릴레이트(cat.# 412333)를 알드리치(Aldrich; 미국 미주리주 세인트루이스에 소재)로부터 얻었다. 이르가녹스 259를 시바 스페셜티 케미컬즈 인코포레이티드(Ciba Specialty Chemicals Inc.; 미국 뉴욕주 태리타운에 소재)로부터 얻었다. N,N'-비스(살리실리덴)-1,2-프로판다이아민을 TCI 아메리카(America; 미국 오레곤주 포트랜드에 소재)로부터 얻었다. 구리칩을 에이. 제이. 오스터 포일즈(A.J.Oster Foils; 미국 오하이오주 올라이언스에 소재)로 부터 얻었다. 스테아릴 메타크릴레이트, 아이소데실 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 및 바조(Vazo)® 64를 알드리치(sigmaaldrich.com)로부터 구입하였다. 톨루엔을 EDM(edmchemicals.com)으로부터 얻었다.

[0097] 스펀본드 부직웹의 제조

[0098] 이성분 섬유를 포함하는 부직웹을 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET) 성분 및 폴리(트라이메틸렌 테레프탈레이트) (PTT) 성분으로 제조하였다. PET 성분을 PET 수지 등급 4434로서 듀폰 컴퍼니(Dupont Company; 미국 테네시주 올드 히코리에 소재)로부터 얻었으며, 고유 점도(IV)가 0.67 dl/g이었다. PTT 성분, D13454709 소로나® J2241 세미덜(semi-dull)도 듀폰 컴퍼니(미국 델라웨어주 윌밍턴에 소재)로부터 입수가능하다. 사용된 PTT는 IV가 1.02 dl/g이고; Mn이 약 28000이며; 재생가능하게 공급되는 성분이 약 37 중량%이었다.

[0099] PET 수지 및 PTT 수지를 100℃의 온도에서 관통 공기 건조기에서 50 ppm 미만의 함수량으로 건조시켰다.

[0100] 스펀본드 구조체를 형성하기 위해, 노드슨 파이버 시스템즈 인코포레이티드(Nordson Fiber Systems Inc.; 미국 조지아주 덜루스에 소재) 및 힐즈 인코포레이티드(Hills Inc.; 미국 플로리다주 웨스트 멜버른에 소재) 제의 이성분 스피닝 시스템, 모델 # NF5를 사용하였다. 2개의 성분을 별도로 압출하여 스핀-팩 어셈블리에 계량하였으며, 여기에서 2개의 용융 스트림이 별도로 여과된 후에 분배판의 적층물을 통해 합해져서 쉬스-코어 단면을 가진 섬유의 다중 행을 제공하였다 스핀-팩 어셈블리는 총 1162개의 둥근 모세관 개구로 구성되었다. 성형 존의 폭은 56 cm이었다. 스핀-팩 어셈블리를 295℃로 가열하였다. PTT 및 PET 폴리머를 1.0 g/구멍/min의 폴리머 처리율로 각 모세관을 통해 스피닝하였다.

[0101] 섬유 다발을 75 cm의 길이에 걸쳐 뻗어있는 크로스-플로 퀀치(cross-flow quench)에서 냉각시켰다. 직사각형 슬롯 제트에 의해 감쇠력을 섬유 다발에 부여하였다. 스핀-팩에서 제트 입구까지의 거리는 63 cm이었다.

[0102] 제트에서 나오는 섬유를 성형 벨트 상에 수집하였다. 벨트 아래에 진공을 가해 섬유가 벨트에 고정되도록 보조하였다. 그 다음에, 섬유를 155℃로 가열된 2개의 평활한 금속 롤 사이에 형성된 닙에 열 본딩하였으며, 닙 압력은 714 N/cm이었다. 그 다음에 열 본딩된 시트를 롤에 와인딩하였다.

[0103] 벨트 속도를 변화시켜, 다양한 평량의 스펀본드를 얻었다. 벨트 속도를 42 m/min으로 세팅하여, 50 gsm 스펀본드를 얻었다. 속도를 21 m/min으로 줄여, 100 gsm 시트를 얻고, 14 m/min으로 더 줄여 150 gsm 시트를 얻었다.

[0104] 평량은 웹 또는 시트의 단위 면적당 질량의 척도로, ASTM C-3776으로 측정하였으며, g/m^2로 나타내며, gsm로 약기된다.

[0105] 표 NW-1은 이성분 스펀본드 부직웹의 조성 및 평량이 요약되어 있다. 쉬스 및 코어는 각각, 하나의 폴리머 성분, PTT 또는 PET로 구성된다. 이에, "1"로 명명되는 스펀본드 부직웹의 경우, 쉬스의 50 중량% PTT 및 코어의 50 중량% PET는 쉬스가 순수한 PTT로 구성되고, 코어가 순수한 PET로 구성되므로, 쉬스 대 코어의 중량비가 50:50인 것을 의미한다. "2"로 명명되는 스펀본드 부직웹의 경우, 쉬스의 25 중량% PTT 및 코어의 75 중량% PET는 쉬스가 순수한 PTT로 구성되고, 코어가 순수한 PET로 구성되므로, 쉬스 대 코어의 중량비가 25:75인 것을 의미한다. 평량이 50 gsm인 부직웹 1의 샘플은 본 명세서에서 부직웹 1-1로 명명되고; 평량이 100 gsm인 부직웹 1의 샘플은 본 명세서에서 부직웹 1-2로 명명되며; 평량이 150 gsm인 부직웹 1의 샘플은 본 명세서에서 부직웹 1-3으로 명명된다. 유사하게는, 평량이 50, 100, 또는 150 gsm인 부직웹 2의 샘플은 각각, 본 명세서에서 부직웹 2-1, 2-2, 및 2-3으로 명명된다.

[0106] [표 NW -1]

예시적인 이성분 스펀본드 웹의 조성

스펀본드 부직웹		조성(섬유의 총 중량을 기준으로 한 중량%)		평량(gsm)
		쉬스	코어	
1	1-1	50% PTT	50% PET	50
	1-2	50% PTT	50% PET	100
	1-3	50% PTT	50% PET	150
2	2-1	25% PTT	75% PET	50
	2-2	25% PTT	75% PET	100
	2-3	25% PTT	75% PET	150

[0107]

[0108] 부직웹 강도 및 마모 측정

[0109] 스펀본드 부직웹 1 및 2에 대하여, 다음과 같이 부직포에 관한 하기 표준 ASTM (미국 재료 시험 협회(American Society for Testing and Materials)) 방법을 이용하여 강도(그랩 인열강도, 사다리꼴 인열강도, 스트립 인장강도 및 뮬렌 파열강도)를 시험하였다:

[0110] 스트립 인장강도는 시트의 파괴 강도의 척도로, ASTM D1117-01, D5035-95에 따라 2.54-cm(1-인치) 폭의 스트립에서 행하였으며, 표 NW-2에 나타낸다.

[0111] [표 NW-2]

예시적인 이성분 스펀본드 웹의 스트립 인장강도

평량(gsm)	샘플 번호	스트립 인장강도, MD			스트립 인장강도, XD		
		로드(N)	변형(%)	로드/평량 (N/gsm)	로드(N)	변형(%)	로드/평량 (N/gsm)
50	1-1	54.47	50.23	1.0894	51.21	57.95	1.0242
50	2-1	64.17	58.24	1.2834	43.69	52.62	0.8738
100	1-2	90.94	36.6	0.9094	81.7	54.77	0.8170
100	2-2	133.99	59.89	1.3399	125.05	77	1.2505
150	1-3	174.94	52.44	1.1663	168.89	73.52	1.1259
150	2-3	257.75	85.31	1.7183	205.88	82.68	1.3725

[0112]

[0113] 표 NW-2는 100 gsm 및 150 gsm에서, 쉬스에 25 중량% PTT를 포함하는 스펀본드 웹(샘플 2-2 및 2-3)이 쉬스에 50 중량% PTT를 포함하는 스펀본드 웹(샘플 1-2 및 1-3)보다 강도가 크다는 것을 시사한다.

[0114] 뮬렌 파열강도 시험은 웹을 파열시키는데 요구된 압력을 측정하는 것으로, ASTM D1117-01, D5035-95에 따라 행하였으며, 표 NW-3에서 단위 면적당 힘의 단위 KPa로 나타낸다.

[0115] [표 NW-3]

예시적인 이성분 스펀본드 웹의 뮬렌 파열강도 시험 결과

평량(gsm)	샘플 번호	뮬렌 파열강도(KPa)	뮬렌 파열강도/평량 (KPa/gsm)
50	1-1	267.53	5.3506
50	2-1	260.63	5.2126
100	1-2	479.89	4.7989
100	2-2	619.17	6.1917
150	1-3	714.322	4.7621
150	2-3	>827.4	-

[0116]

[0117] 150 gsm에서, 샘플 2-3(쉬스의 PTT)의 뮬렌 파열강도는 기기 한계(instrument limit)를 넘어서기 때문에 측정될 수 없었다.

[0118] 그랩 인열강도는 1매의 웹을 2매로 찢는데 요구되는 힘의 척도이다. 그랩 인열강도는 서로 연동하여 움직이는 웹의 각각의 스레드(thread)의 파괴 강도에 기초를 두고 있다. 그랩 인열강도 시험을 ASTM D1117-01, D5035-95에 따라 양방향, 세로 방향(MD) 및 세로 방향에 수직인 방향(XD)으로 행하였으며, 뉴턴으로 나타낸다. 결과는 표 NW-4에 요약되어 있다.

[0119] [표 NW-4]

예시적인 이성분 스펀본드 웹의 그랩 인열강도 시험

평량(gsm)	샘플 번호	그랩 인열강도, MD			그랩 인열강도, XD		
		로드(N)	변형(%)	로드/평량 (N/gsm)	로드(N)	변형(%)	로드/평량 (N/gsm)
50	1-1	141.4	28.73	2.8280	141.4	46.51	2.8280
50	2-1	141.95	30.6	2.8390	126.78	44.93	2.5356
100	1-2	298.89	35.28	2.9889	297.2	55.01	2.9720
100	2-2	413.42	52.06	4.1342	337.51	53.22	3.3751
150	1-3	534.25	39.82	3.5617	495.36	52.85	3.3024
150	2-3	693.58	58.03	4.6239	618.28	68.47	4.1219

[0120]

[0121] 표 NW-4는 100 gsm 및 150 gsm에서, 쉬스에 25 중량% PTT를 포함하는 스펀본드 웹(샘플 2-2 및 2-3)이 쉬스에 50 중량% PTT를 함유하는 스펀본드 웹(샘플 1-2 및 1-3)보다 강도가 크다는 것을 시사한다.

[0122] 사다리꼴 인열강도는 연속 인열(continued tear)에 저항하는 능력의 척도이다. 시험편은 사다리꼴형이다. 슬릿을 인열 샘플에 만들고, 계속해서 웹을 찢는데 요구되는 힘을 측정한다. 사다리꼴 인열강도 시험을 ASTM 5733에 따라 행하였다. 결과는 표 NW-5에 요약되어 있다.

[0123] [표 NW-5]

예시적인 이성분 스펀본드 웹의 사다리꼴 인열강도

평량(gsm)	샘플 번호	사다리꼴 인열강도, MD (KPa)	사다리꼴 인열강도 /평량, MD (KPa/gsm)
50	1-1	267.53	5.3506
50	2-1	260.63	5.2126
100	1-2	479.89	4.7989
100	2-2	619.17	6.1917
150	1-3	714.322	4.7621
150	2-3	>827.4	-

[0124]

[0125] 각각 평량이 100 gsm이고, 또한 포인트 본딩된(point-bonded) 스펀본디드 부직웹 1-2 및 2-2를 사용하여 가속 노화 조사를 행하였다. 부직웹 1-2는 쉬스의 50 중량% PTT 및 코어의 50 중량% PET로 구성되므로, 쉬스 대 코어의 중량비가 50:50이었다. 부직웹 2-2는 쉬스의 25 중량% PTT 및 코어의 75 중량% PET로 구성되므로, 쉬스 대 코어의 중량비가 25:75이었다. 각 웹 샘플의 두께는 결과 표에 나타낸다. 하기 실시예 및 비교예에 기재한 바와 같이, 부직웹을 첨가제 함유 및 비함유 식물유(HOS 오일)와, 광유에서 시험하였다. 부직웹을 가속 노화 조사에 사용하기 전에 110℃에서 24시간 동안 오븐에서 건조시켰다.

[0126] 하기 시험 방법을 이하에 주어진 실시예에 사용하였다.

[0127] 고 올레산 대두유 샘플의 함수량을 칼피셔 용량 적정법(volumetric Karl Fischer titration method) (EMD Aquastar AQV33, 50:50 메탄올 톨루엔 용매 중의 EMD CombiTittrant 5)을 이용하여 측정하였다. 전형적으로, 고 올레산 대두유의 함수량은 건조 후에 물 약 160 ppm이었다. 광유 유니볼트 N 61 B의 함수량을 동일한 방법으로 측정하였다. 광유는 전형적으로 물 약 30 ppm을 함유하였다.

[0128] 변경된 MTS 코퍼레이션 테스트웍스 4 소프트웨어(modified MTS Corporation Testworks 4 Software)를 이용하여, 인스트론(Instron) 모델 1125(미국 매사추세츠주 캔턴에 소재하는 인스트론 코퍼레이션(Instron Corporation))의 2.54 cm(1 인치) 폭 및 12.70 cm 길이(5 인치) 시험편에 대하여 ASTM D828-97에 따라 실시예 1 내지 25의 부직웹의 인장 및 신장 특성을 측정하였다. 실시예 26 내지 28 및 비교예 G, H, I, 및 J에서, 평면(flat-face) 그립 및 블루힐(Bluehill) 소프트웨어를 갖는 인스트론 모델 1122/8500R(미국 매사추세츠주 캔턴에 소재하는 인스트론 코퍼레이션) 상에서 4회 반복하여, 2.54 cm(1 인치) 폭 및 10.16 cm 길이(4 인치)의 시험편에 대하여 ASTM D828-97에 따라 인장 및 신장 특성을 측정하였다. 인장 및 신장 특성의 측정 전에, 여분의 오일을 부직포 샘플에서 닦아 내었다.

[0129] 노화된 부직웹의 인장강도 유지율을 다음과 같이 계산하였다:

$$\text{인장강도 유지율 (\%)} = \frac{\text{노화된 샘플의 인장강도}}{\text{기준 샘플의 인장강도}} \times 100$$

[0130]

[0131] 유사하게는, 파단시 신장률 유지율(세로 방향 또는 가로 방향)을 다음과 같이 계산하였다:

$$\text{신장률 유지율 (\%)} = \frac{\text{노화된 샘플의 파단시 신장률}}{\text{기준 샘플의 파단시 신장률}} \times 100$$

[0132]

[0133] 크라프트 종이, 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이, 및 부직웹의 두께를 밀리미터로 캘리퍼스로 측정하여 마이크로미터로 환산하였다.

[0134] 실시예 1 내지 24 및 비교예 A 내지 J에 대하여, 가속 노화 조사를 160℃ , 180℃ 또는 200℃에서 4주간(672시간), 8주간(1344시간), 또는 16주간(2688시간) 행하여, 부직웹 절연체에 대한 고온에서의 유전성 유체 노출 효과를 측정하여, 액체 충전식 변압기에서의 부직웹 절연체의 잠재적 내용 수명(potential expected lifetime)을

평가하였다. 부직웹 샘플, 유리 시험관 및 및 오일을 시험 전에 주의하여 건조시켰다. 부직웹을 110℃에서 24시간 동안 오븐에서 건조시켰다. 유리 용기를 550℃에서 24시간 동안 건조시키고, 실온으로 냉각시켜, 부직웹 및 오일로 로딩한 다음에, 질소 분위기 중에서 밀폐시켰다. 각각의 시험관을 약 84 cm^3 오일로 채우고, 평균 부직포 샘플 중량은 1.8 g이며, 헤드 스페이스는 약 30 내지 39 cm^3이었다. 오일(첨가제 함유 또는 비함유)에 침지된 부직포 샘플을 포함하는 시험관을 원하는 온도로 유지되는 오븐에 두었다. 원하는 4, 8, 또는16주간의 노화 후에, 시험관을 오븐으로부터 제거하고, 여분의 오일을 부직웹 샘플에서 닦아 내어, 물리적 측정을 노화된 시험편에 대하여 행하였다. 4, 8, 및 16주간의 노화 시험에 대하여, 별도의 부직포 샘플을 사용하였다.

[0135] 실시예 25 및 26과, 비교예 K 및 L에서, 가속 노화 조사를 하기 차이점을 제외하고는 상술한 바와 같이 행하였다. 온도는 2일간(48시간) 내지 4주간(672시간) 동안 200℃이었다. 노화 조사를 행하기 전에, 부직웹 2-2 샘플을 -80 kPa 진공 하에 24시간 동안 115℃에서 유리관에서 건조시킨 다음에, 오일 85 g을 첨가하여, 오일/부직포 혼합물을 N_2(16시간) 하에 실온으로 냉각시키기 전에 8시간 동안 동일한 조건 하에 추가로 건조시켰다. 유리관을 공기에 노출시킨 다음에, 약 20 cm^3의 헤드스페이스로 밀폐시켰다.

[0136] 공극률법 - 질소 흡착/탈착 측정을 ASTM D4641(미국 조지아주 애틀란타에 소재하는 마이크로메트릭스(Micrometrics) ASAP 모델 2400 포로시미터)에 정의된 바와 같이 77.3 K에서 행하였다. 압축률을 문헌[L. Abrams et. al, Tappi Proceedings 1996 Coating Conference, p 185-192 (미국 조지아주 애틀란타에 소재하는 마이크로메트릭스 오토포어(Autopore) 모델 9220 포로시미터)]에 정의된 바와 같이 수은 공극률법을 행하여 보정하여, 제시된 골격 밀도, 압축률, 압입 용적 및 표면적을 보정하였다.

[0137] 교류 절연 내력(ACDS)을 ASTM D149에 따라 측정하였다. 샘플을 진공(115℃, <0.67 kPa [5 Torr]) 하에 24시간 동안 가열하여 전처리한 다음에, 질소(115℃) 하에 8시간 동안 광유 중에 가열 침지시켜, 질소 하에 16시간 동안 냉각시켰다. 페닉스(Phenix) 6TCE4100/50-5/D149X 상에서 0.63 cm(¼") 반경의 5.0 cm(2") 전극을 사용하여 23℃에서 시험을 행하였다.

[0138] 비교예 A

[0139] 어떤 오일에도 침지되지 않은 크라프트 종이를 조각(2.5 cm × 7.5 cm)으로 절단하여, 인장 특성을 측정하였다. 결과는 표 1 및 2에 나타나 있다.

[0140] 비교예 B

[0141] 크라프트 종이를 조각(2.5 cm × 7.5 cm)으로 절단하여, 유리 용기에 넣은 다음에, 고 올레산 대두유(HOS 오일)로 채웠다. 용기를 160℃에서 2주간(336시간) 오븐 내에 두었다. 용기를 제거하여, 냉각시켜, 인장 특성을 측정하기 전에 여분의 오일을 종이 샘플에서 닦아 내었다. 결과는 표 1 및 2에 나타나 있다.

[0142] 비교예 C

[0143] 광유를 HOS 오일 대신에 사용한 것을 제외하고는, 비교예 C를 비교예 B와 동일한 방법으로 행하였다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

[0144] 비교예 D

[0145] 어떤 오일에도 침지되지 않은 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이를 조각(2.5 cm × 7.5 cm)으로 절단하여, 인장 특성을 측정하였다. 결과는 표 1 및 2에 나타나 있다.

[0146] 비교예 E

[0147] 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이를 조각(2.5 cm × 7.5 cm)으로 절단하여, 유리 용기에 넣은 다음에, HOS 오일로 채웠다. 용기를 160℃에서 2주간(336시간) 오븐 내에 두었다. 그 다음에 용기를 제거하여, 냉각시켜, 인장 특성을 측정하기 전에 여분의 오일을 종이 샘플에서 닦아 내었다. 결과는 표 1 및 2에 나타나 있다.

[0148] 비교예 F

[0149] 광유를 HOS 오일 대신에 사용한 것을 제외하고는, 비교예 F를 비교예 E와 동일한 방법으로 행하였다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

[0150] 실시예 1

[0151] 어떤 오일에도 침지되지 않은 스펀본디드 부직웹 1-2의 스트립을 "건조" 대조 샘플로 사용하였다. 부직웹의 인장 특성을 세로 방향(MD) 및 가로 방향 또는 횡방향(XD)으로 측정하였다. 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0152] 실시예 2

[0153] 스펀본디드 부직웹 1-2의 스트립을 첨가제로서 10 중량% 에폭시화 대두유를 함유하는 HOS 오일에 침지시켰다. 실온에서 24시간 후에, 여분의 오일을 부직웹 샘플에서 닦아 내어, 인장 특성을 측정하였다. 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0154] 실시예 3

[0155] 스펀본디드 부직웹 1-2의 스트립을 160℃에서 4주간(672시간) HOS 오일에 침지시켰다. 그때에 샘플을 오븐에서 제거하여, 인장 특성을 측정하였다. 결과는 표 1에 나타나 있다.

[0156] 실시예 4

[0157] 스펀본디드 부직웹 1-2의 스트립을 첨가제로서 10 중량% 에폭시화 대두유를 함유하는 HOS 오일에 160℃에서 4주간(672시간) 침지시켰다. 인장 특성은 표 1에 나타나 있다.

[0158] [표 1]

선택된 비교예(종이) 및 실시예 1 내지 4(쉬스의 50 중량% PTT 및 코어의 50 중량% PET 를 포함하는 부직웹)의 인장 특성

실시예	액체 매질	노화 시간	두께 (MD)	파단시 인장강도 (MD)	인장 강도 유지율 (MD)	파단시 인장강도 (XD)	인장 강도 유지율 (XD)	파단시 신장률 (MD)	파단시 신장률 유지율 (MD)	파단시 신장률 (XD)	파단시 신장률 유지율 (XD)
		hr	μm	N/cm (표준 편차)	%	N/cm (표준 편차)	%	% (표준 편차)	%	% (표준 편차)	%
비교예 A	없음	해당 없음	88	90.7 (+/- 2.0)	해당 없음	14.5 (+/- 0.5)	해당 없음	21.1 (+/- 0.6)	해당 없음	8.5 (+/- 0.6)	해당 없음
비교예 B +	HOS 오일	336	83	28.7 (+/- 0.5)	31.6	17.2 (+/- 0.5)	118.6	4.8 (+/-0.9)	22.7	1.3 (+/- 0.4)	15.3
비교예 D	없음	해당 없음	88	94.2 (+/- 2.7)	해당 없음	14.6 (+/- 0.4)	해당 없음	27.3 (+/- 1.0)	해당 없음	8.7 (+/- 0.9)	해당 없음
비교예 E #	HOS 오일	336	80	31.9 (+/- 0.9)	33.9	18.6 (+/- 0.5)	127.4	3.6 (+/-0.9)	13.2	1.4 (+/- 0.2)	16.1
실시예 1	없음	해당 없음	~250	39.9 (+/-3.2)	해당 없음	38.5 (+/-0.6)	해당 없음	31.2 (+/-5.2)	해당 없음	44.1 (+/-3.9)	해당 없음
실시예 2	HOS 오일 + 10% 에폭시화 대두유	24	270	42.7 (+/-3.9)	해당 없음	35.2 (+/-2.1)	해당 없음	45.4 (+/-9.9)	해당 없음	57.5 (+/-0.5)	해당 없음
실시예 3 *	HOS 오일, 첨가제 미첨가	672	~250	28.5 (+/-0.5)	71.4	31.3 (+/-0.4)	81.3	17.9 (+/-3.9)	57.4	19.8 (+/-3.5)	44.9
실시예 4 **	HOS 오일 + 10 중량% 에폭시화 대두유	672	243	40.8 (+/-4.5)	95.6	33.6 (+/-3.3)	95.5	32.5 (+/-16.4)	71.6	38.2 (+/-5.2)	66.4

주: 유지율 값을 하기 샘플에 대하여 상대적으로 계산하였다:

+ 비교예 B 에 대한 값을 비교예 A 에 대하여 상대적으로 계산하였음

비교예 E 에 대한 값을 비교예 D 에 대하여 상대적으로 계산하였음

* 실시예 3 에 대한 값을 실시예 1 에 대하여 상대적으로 계산하였음

** 실시예 4 에 대한 값을 실시예 2 에 대하여 상대적으로 계산하였음

[0159]

[0160] 표 1의 결과로서, 160℃에서 HOS 오일 중에서 2주간의 열 노화 후에 크라프트 종이(비교예 B)의 세로 방향 인장강도 유지율이 약 32%이고, 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이(비교예 E)의 세로 방향 인장강도 유지율이 약 34%이었음을 알 수 있다. 대조적으로는, 실시예 3 및 4의 부직웹은 160℃에서 4주간의 노화 후에도 세로 방향 인장강도 유지율이 약 70%를 초과하는 것을 나타내었다. 실시예 4의 데이터로부터, 유전성 유체에 10 wt % 에폭시화 대두유를 첨가하면, 세로 방향 및 가로 방향으로의 부직웹의 인장강도 유지율 및 신장률 유지율을 향상시킴을 알 수 있었다.

[0161] 실시예 5

[0162] 어떤 오일에도 침지되지 않은 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 "건조" 대조 샘플로 사용하였다. 부직웹의 인장 특성을 세로 방향(MD) 및 가로 방향(XD)으로 측정하였다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

[0163] 실시예 6

[0164] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 첨가제로서 10 중량% 에폭시화 대두유를 함유하는 HOS 오일에 침지시켰다. 실온에서 24시간 후에, 인장 특성을 측정하였다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

[0165] 실시예 7

[0166] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 160℃에서 4주간(672시간) HOS 오일에 침지시켰다. 인장 특성은 표 2에 나타나 있다.

[0167] 실시예 8

[0168] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 첨가제로서 10 wt % 에폭시화 대두유, 1000 ppm의 TBHQ, 및 1000 ppm의 카테킨을 함유하는 HOS 오일에 침지시켰다. 160℃에서 4주간(672시간) 후에, 인장 특성을 측정하였다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

[0169] 실시예 9

[0170] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 첨가제로서 10 wt % 에폭시화 대두유, 1000 ppm의 TBHQ, 및 1000 ppm의 카테킨을 함유하는 HOS 오일에 침지시켰다. 160℃에서 8주간(1344시간) 후에, 인장 특성을 측정하였다. 결과는 표 2에 나타나 있다.

[0171] 실시예 10

[0172] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 첨가제로서 10 중량% 에폭시화 대두유를 함유하는 HOS 오일에 160℃에서 4주간(672시간) 침지시켰다. 인장 특성은 표 2에 나타나 있다.

[0173] 실시예 11

[0174] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 첨가제로서 10 중량% 에폭시화 대두유를 함유하는 HOS 오일에 160℃에서 8주간(1344시간) 침지시켰다. 인장 특성은 표 2에 나타나 있다.

[0175] 실시예 12

[0176] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 광유에 침지시켜, 160℃에서 2주간(336시간) 시험하였다. 인장 특성은 표 2에 나타나 있다.

[0177] [표 2]

비교예 A 내지 F(종이) 및 실시예 5 내지 12(실시예 5 내지 12에서 쉬스의 25 중량% PTT 및 코어의 75 중량% PET를 포함하는 부직웹)의 인장 특성

실시예	액체 매질	노화 시간	두께 (MD)	파단시 인장강도, (MD)	인장 강도 유지율 (MD)	파단시 인장강도 (XD)	인장 강도 유지율 (XD)	파단시 신장률 (MD)	파단시 신장률 유지율 (MD)	파단시 신장률 (XD)	파단시 신장률 유지율 (XD)
		hr	μm	N/cm (표준 편차)	%	N/cm (표준 편차)	%	% (표준 편차)	%	% (표준 편차)	%
비교예 A	없음	해당 없음	88	90.7 (+/-) 2.0)	해당 없음	14.5 (+/-0.5)	해당 없음	21.1 (+/-0.6)	해당 없음	8.5 (+/-0.6)	해당 없음
비교예 B +	HOS 오일	336	83	28.7 (+/-) 0.5)	31.6	17.2 (+/-0.5)	118.6	4.8 (+/-0.9)	22.7	1.3 (+/-0.1)	15.3
비교예 C +	광유	336	82	34.0 (+/-1.1)	37.5	17.1(+/-0.8)	117.9	8.6 (+/-1.3)	40.8	1.6 (+/-0.2)	18.8
비교예 D	없음	해당 없음	88	94.2 (+/-2.7)	해당 없음	17.0 (+/-0.4)	해당 없음	27.3 (+/-1.0)	해당 없음	8.7 (+/-0.9)	해당 없음
비교예 E #	HOS 오일	336	80	31.9 (+/-0.9)	33.9	18.6 (+/-0.5)	109.4	3.6 (+/-0.9)	13.2	1.4 (+/-0.2)	16.1
비교예 F #	광유	336	80	34.2 (+/-0.8)	36.3	19.6 (+/-0.3)	115.3	4.8 (+/-0.6)	17.6	1.9(+/-0.1)	21.8
실시예 5	없음	해당 없음	250	51.8 (+/-2.7)	해당 없음	39.9 (+/-1.0)	해당 없음	42.3 (+/-4.7)	해당 없음	36.8 (+/-4.6)	해당 없음
실시예 6	HOS 오일 + 10 중량% 에폭시화 대두유	24	273	41.7 (+/-4.2)	해당 없음	40.1 (+/-2.1)	해당 없음	50.0 (+/-0.4)	해당 없음	53.8 (+/-6.0)	해당 없음
실시예 7 **	HOS 오일	672	250	43.8 (+/-1.0)	84.6	33.6 (+/-1.1)	84.2	40.5 (+/-6.7)	95.7	23.8 (+/-8.1)	64.7
실시예 8 *	HOS 오일 + 에폭시화 대두유, TBHQ 및 카테킨	672	280	41.7 (+/-2.7)	80.5 100.0	35.9 (+/-1.6)	104.6	25.6 (+/-5.4)	60.5 51.2	22.9 (+/-4.1)	62.2 42.6
실시예 9 *	HOS 오일 + 에폭시화 대두유, TBHQ 및 카테킨	1344	285	34.1 (+/-2.5)	65.8 81.8	29.9 (+/-2.2)	74.9 74.6	7.1 (+/-1.8)	16.8 14.2	9.2 (+/-1.4)	25.0 17.1
실시예 10 *	HOS 오일 + 10 중량% 에폭시화 대두유	672	273	49.7 (+/-3.3)	95.9 119.2	43.9 (+/-2.4)	110.0 109.5	42.0 (+/-4.2)	99.3 84.0	45.9 (+/-7.4)	124.7 85.3
실시예 11 *	HOS 오일 + 10 중량% 에폭시화 대두유	1344	263	48.8 (+/-5.9)	94.2 117.0	39.7 (+/-2.9)	99.5 99.0	45.0 (+/-9.2)	106.7 90.0	37.1 (+/-4.0)	100.8 69.0
실시예 12 **	광유	336	250	12.8 (+/-1.5)	24.7	9.5 (+/-1.1)	23.8	0.82 (+/-0.1)	1.9	0.84 (+/-0.1)	2.3

주: 유지율 값을 하기 샘플에 대하여 상대적으로 계산하였다:
+ 비교예 B 및 C에 대한 값을 비교예 A에 대하여 상대적으로 계산하였음
# 비교예 E 및 F에 대한 값을 비교예 D에 대하여 상대적으로 계산하였음
* 실시예 8, 9, 10, 및 11에 대한 값을 실시예 6에 대하여 상대적으로 계산하였음
** 실시예 7 및 12에 대한 값을 실시예 5에 대하여 상대적으로 계산하였음

[0178]

[0179]

[0180] 표 2의 결과로서, 160℃에서 HOS 오일 중에서의 침지 후에 부직웹의 인장강도 유지율이 유전성 유체에 첨가제가 함유되지 않아도 4주 후에 매우 양호하였음을 알 수 있다. 실시예 7은 HOS 오일 중에서의 4주간 노화 후에 훨씬 더 우수한 인장강도 유지율(84.6%)을 나타낸 반면에, 비교예 B는 2주간 노화 후에 인장강도 유지율이 31.6%이고, 비교예 E는 인장강도 유지율이 33.9%이었다. 첨가제를 함유하는 HOS 오일 중에서 4주간 침지시킨 웹은 동일한 온도에서 HOS 오일 중에서 2주간의 열 노화 후의 크라프트 종이(비교예 B, 31% 유지율) 및 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이(비교예 E, 34% 유지율)와 비교하여, 매우 우수하고 향상된 세로 방향 인장강도 유지율, 적어도 약 80%(실시예 8) 이상의 유지율을 나타냈다. 첨가제를 함유하는 HOS 오일 중에서 8주간 침지시킨 웹은 세로 방향 인장강도 유지율이 적어도 약 65%(실시예 9)를 나타내었다. 실시예 12는 광유 중에서의 2주간 침지 후의 부직웹의 역학적 특성을 나타낸다. 표 2에서, 경우에 따라서는 아마도 종이 또는 부직웹의 두께 불균일성으로 인해, 계산된 유지율이 100%를 초과하였다.

[0181] 비교예 G

[0182] 온도가 180℃인 것을 제외하고는, 크라프트 종이를 사용하여, 비교예 G를 비교예 B와 동일한 방법으로 행하였다. 데이터는 표 3에 나타나 있다.

[0183] 비교예 H

[0184] HOS 오일 대신에 광유를 사용하고 온도가 180℃인 것을 제외하고는, 크라프트 종이를 사용하여, 비교예 H를 비교예 B와 동일한 방법으로 행하였다. 데이터는 표 3에 나타나 있다.

[0185] 비교예 I

[0186] 온도가 180℃인 것을 제외하고는, 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이를 사용하여, 비교예 I를 비교예 E와 동일한 방법으로 행하였다. 데이터는 표 3에 나타나 있다.

[0187] 비교예 J

[0188] HOS 오일 대신에 광유를 사용하고 온도가 180℃인 것을 제외하고는, 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이를 사용하여, 비교예 J를 비교예 E와 동일한 방법으로 행하였다. 데이터는 표 3에 나타나 있다.

[0189] 실시예 13

[0190] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 180℃에서 2주간(336시간) HOS 오일에 침지시켰다. 인장 특성은 표 3에 나타나 있다.

[0191] 실시예 14

[0192] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 첨가제로서 2000 ppm의 TBHQ를 함유하는 HOS 오일에 침지시켰다. 180℃에서 4주간(672시간) 후에, 인장 특성을 측정하였다. 결과는 표 3에 나타낸다.

[0193] 실시예 15

[0194] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 첨가제로서 10 중량% 에폭시화 대두유 아크릴레이트를 함유하는 HOS 오일에 침지시켰다. 180℃에서 8주간(1344시간) 후에, 인장 특성을 측정하였다. 결과는 표 3에 나타나 있다.

[0195] 실시예 16

[0196] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 첨가제로서 0.32 중량% TBHQ, 0.92 중량% 이르가녹스 259, 및 2 중량% 에폭시화 대두유 아크릴레이트를 함유하는 HOS 오일에 침지시켰다. 180℃에서 4주간(672시간) 후에, 인장 특성을 측정하였다. 결과는 표 3에 나타나 있다.

[0197] 실시예 17

[0198] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 사용하여, 8주간(1344시간) 외에는, 실시예 17을 실시예 16과 동일한 방법으로 행하였다. 인장 특성은 표 3에 나타나 있다.

[0199] 실시예 18

[0200] 폴리(메트)아크릴레이트 샘플을 유동점 강하제로서 사용하기 위해 다음과 같이 제조하였다. 스테아릴 메타크릴레이트 (51 g), 아이소데실 아크릴레이트 (31.8 g), 부틸 메타크릴레이트 (10.7 g), 2-에틸헥실 아크릴레이트 (29.7 g), 라우릴 메타크릴레이트 (54 g) 및 톨루엔 (350 mL)의 혼합물을 90℃로 가열하였다. 30 mL 톨루엔 중의 1.0 g의 바조(Vazo)® 64의 용액을 상기 반응 용액에 1시간에 걸쳐서 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 90℃에서 추가로 16시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 진공 하에 증류하여, 용매 및 미반응 모노머를 제거하였다. 최종 증류기를 150℃ 포트 온도에서 3.9 Pa (30 mmtorr) 진공 하에 1시간 동안 행하여, 증류 포트의 잔류물로서 코폴리머 (175.8 g)를 얻었다. ^{1}H NMR 분석에 의해, 코폴리머의 생성을 확인하였다. 크기 배제 크로마토그래피로 분석한 바, 이러한 코폴리머의 분자량이 약 55,600인 것을 나타내었다.

[0201] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 첨가제로서 0.32 중량% TBHQ, 0.92 중량% 이르가녹스 259, 및 2 중량% 폴리(메트)아크릴레이트 유동점 강하제(PPD)를 함유하는 HOS 오일에 침지시켰다. 구리칩 (0.11g)도 HOS 오일에 넣었다. 180℃에서 2주간(334시간) 후에, 인장 특성을 측정하였다. 결과는 표 3에 나타나 있다.

[0202] 실시예 19

[0203] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 사용하여, 4주간(675시간) 외에는, 실시예 20을 실시예 18과 동일한 방법으로 행하였다. 인장 특성은 표 3에 나타나 있다.

[0204] 실시예 20

[0205] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 사용하여, 하기 차이점 외에는, 실시예 20을 실시예 18과 동일한 방법으로 행하였다. HOS 오일은 100 ppm의 금속 불활성화제 N,N'-비스(살리실리덴)-1,2-프로판다이아민도 함유하였다. 180℃에서 2주간(334시간) 후에, 인장 특성을 측정하였다. 결과는 표 3에 나타나 있다.

[0206] 실시예 21

[0207] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 사용하여, 4주간(675시간) 외에는, 실시예 21을 실시예 20과 동일한 방법으로 행하였다. 인장 특성은 표 3에 나타나 있다.

[0208] 실시예 22

[0209] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 첨가제로서 0.32 중량% TBHQ 및 0.92 중량% 이르가녹스 259를 함유하는 HOS 오일에 침지시켰다. 구리칩 (0.11 g)도 HOS 오일에 넣었다. 180℃에서 16주간(2684시간) 후에, 인장 특성을 측정하였다. 결과는 표 3에 나타나 있다.

[0210] 실시예 23

[0211] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 180℃에서 16주간(2684시간) 첨가제를 함유하지 않는 HOS 오일에 침지시켰다. 인장 특성은 표 3에 나타나 있다.

[0212] 실시예 24

[0213] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 사용하여, HOS 오일 대신에 광유를 사용하는 것 외에는, 실시예 24를 실시예 13과 동일한 방법으로 행하였다. 결과는 표 3에 나타나 있다.

[0214] [표 3]

선택된 비교예(종이) 및 실시예 5 및 13 내지 24(쉬스의 25 중량% PTT 및 코어의 75 중량% PET를 포함하는 부직웹)의 인장 특성

실시예	액체 매질	노화 시간	두께 MD, (XD)	파단시 인장강도 (MD)	인장강도 유지율 (MD)	파단시 인장강도 (XD)	인장강도 유지율 (XD)	파단시 신장률 (MD)	파단시 신장률 유지율	파단시 신장률 (XD)	파단시 신장률 유지율 (XD)
		hr	μm	N/cm (표준 편차)	%	N/cm (표준 편차)	%	% (표준 편차)	%	% (표준 편차)	%
비교예 A	없음	해당 없음	88	90.7 (+/-) 2.0)	해당 없음	14.5 (+/-0.5)	해당 없음	21.1 (+/-0.6)	해당 없음	8.5 (+/-0.6)	해당 없음
비교예 G +	HOS 오일	336	88	18.0 (+/-) 0.3)	19.8	10.5 (+/-0.7)	72.4	1.2 (+/-0.1)	5.7	0.75 (+/-0.1)	8.8
비교예 H +	광유	336	83	10.2 (+/-3.9)	11.2	4.3 (+/-1.3)	29.7	0.6 (+/-0.4)	2.8	0.4 (+/-0.1)	4.7
비교예 D	없음	해당 없음	88	94.2 (+/-2.7)	해당 없음	17.0 (+/-0.4)	해당 없음	27.3 (+/-1.0)	해당 없음	8.7 (+/-0.9)	해당 없음
비교예 I #	HOS 오일	336	83	15.8 (+/-2.2)	16.8	12.3 (+/-0.2)	72.4	0.7 (+/-0.3)	2.6	0.8 (+/-0.0)	9.2
비교예 J #	광유	336	83	8.4 (+/-4.1)	8.9	3.1 (+/-0.9)	18.2	0.4 (+/-0.4)	1.5	0.4 (+/-0.1)	4.6
실시예 5	없음	해당 없음	~250	51.8 (+/-2.7)	해당 없음	39.9 (+/-1.0)	해당 없음	42.3 (+/-4.7)	해당 없음	36.8 (+/-4.6)	해당 없음
실시예 13	HOS 오일, 첨가제 비첨가	336	250	45.9 (+/-1.1)	88.6	41.8 (+/-2.5)	104.8	17.1 (+/-5.8)	40.4	22.3 (+/-5.1)	60.6
실시예 14	HOS 오일 + 2000 ppm TBHQ	672	298 (317.5)	54.3 (+/-3.0)	104.8	45.0 (+/-2.2)	112.8	27.7 (+/-2.8)	65.5	25.1 (+/-1.8)	68.2
실시예 15	HOS 오일 + 10 중량% 아크릴레이트 에폭시화 대두유	1344	288 (308)	48.1 (+/-2.2)	92.9	38.0 (+/-1.5)	95.2	23.7 (+/-5.4)	56.0	24.0 (+/-10.8)	65.2

[0215]

[0216]

실시예 16	HOS 오일 + 2 중량% 아크릴레이트 에폭시화 대두유, 0.32 중량% TBHQ 및 0.92 중량% 이르가녹스 259	672	250, (250)	43.9 (+/-1.1)	84.7	37.6 (+/-4.1)	94.2	10.1 (+/-1.4)	23.9	18.0 (+/-3.6)	48.9
실시예 17	HOS 오일 + 2% 아크릴레이트 에폭시화 대두유, 0.32 중량% TBHQ 및 0.92 중량% 이르가녹스 259	1344	250, (250)	37.7 (+/-4.2)	72.8	39.4 (+/-2.7)	98.7	8.2 (+/-4.8)	19.4	14.9 (+/-3.3)	40.5
실시예 18	HOS 오일 0.32 중량% TBHQ 및 0.92 중량% 이르가녹스 259, 2 중량% PPD, Cu 침	334	250	47.8 (+/-4.2)	92.3	37.1 (+/-0.8)	93.0	15.8 (+/-6.1)	37.4	20.4 (+/-3.2)	55.4
실시예 19	HOS 오일 0.32 중량% TBHQ 및 0.92 중량% 이르가녹스 259, 2 중량% PPD, Cu 침	675	250	39.7 (+/-2.8)	76.6	36.9 (+/-3.6)	92.5	9.6 (+/-1.0)	22.7	10.6 (+/-1.9)	28.8
실시예 20	HOS 오일 0.32 중량% TBHQ 및 0.92 중량% 이르가녹스 259, 2 중량% PPD, 100 ppm 금속 불활성화제, Cu 침	334	250	42.4 (+/-3.1)	81.9	42.2 (+/-1.7)	105.8	11.3 (+/-2.7)	26.7	22.4 (+/-3.4)	60.9
실시예 21	HOS 오일 0.32 중량% TBHQ 및 0.92 중량% 이르가녹스 259, 2 중량% PPD, 100 ppm 금속 불활성화제 Cu 침	675	250	40.6 (+/-2.4)	78.4	34.0 (+/-1.7)	85.2	11.4 (+/-3.6)	27.0	9.9 (+/-2.6)	26.9
실시예 22	HOS 오일 0.32 중량% TBHQ 및 0.92 중량% 이르가녹스 259, Cu 침	2684	250	15.8 (+/-0.3)	30.5	14.9 (+/-1.3)	37.3	1.6 (+/-0.1)	3.8	1.8(+/-0.1)	4.9
실시예 23	HOS 오일, 첨가제 미첨가	2684	250	9.8 (+/-0.7)	18.9	9.8 (+/-0.5)	24.6	1.1 (+/-0.3)	2.6	1.1(+/-0.2)	3.0
실시예 24	광유	336	250	1.9 (+/-0.6)	4.0	3.9(+/-1.4)	9.8	0.2 (+/-0.1)	0.5	0.3 (+/-0.1)	0.8

주: 유지율 값을 하기 샘플에 대하여 상대적으로 계산하였다:
+ 비교예 G 및 H에 대한 값을 비교예 A에 대하여 상대적으로 계산하였음
# 비교예 I 및 J에 대한 값을 비교예 D에 대하여 상대적으로 계산하였음
실시예 13 내지 24에 대한 값을 실시예 5에 대하여 상대적으로 계산하였음

[0217]

[0218] 표 3의 결과로서, 180℃에서 HOS 오일 중에서 몇 주간 침지시킨 후에도 부직웹이 매우 양호한 인장 특성을 유지하였음을 알 수 있다. 첨가제를 함유하는 HOS 오일 중에서 4주간 침지시킨 웹은 동일한 온도에서 HOS 오일 중에서 2주간의 열 노화 후의 크라프트 종이(비교예 G, 19.8% 유지율) 및 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이(비교예 I, 16.8% 유지율)와 비교하여, 매우 우수하고 향상된 세로 방향 인장강도 유지율, 적어도 약 76%(실시예 19) 이상의 유지율을 나타냈다. 첨가제를 함유하는 HOS 오일에 8주간 침지시킨 부직웹은 유사하게는 매우 양호한 세로 방향 인장강도 유지율을 나타내었다. 첨가제 비함유 HOS 오일에 16주간 침지시킨 부직웹은 약 19%의 세로 방향 인장강도(실시예 23)를 유지한 반면에, 산화방지제 및 구리칩을 함유하는 HOS 오일에 침지시킨 부직웹은 동일한 시간 후에 약 30.5%의 세로 방향 인장강도를 유지하였다. 이는 시험된 조건 하에서의 부직웹의 역학적 안정성에 대한 첨가제의 긍정적인 효과를 나타낸다. 부직웹은 광유에서 보다 HOS 오일에서 안정성이 더 우수하다는 것을 나타내었다(실시예 24).

[0219] 비교예 K

[0220] 시판용 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이를 200℃에서 가속 노화 조사에 사용하였다. 종이 스트립을 2, 4, 7, 14, 및 28일간 HOS 오일을 포함하는 용기에 침지시키고; 매 시간 간격마다 상이한 용기를 사용하며, 각 용기는 5매의 종이 스트립을 포함하였다. 노화 후의 종이의 인장강도 및 신장 특성은 매 시간 간격마다 평가한 5개의 샘플에 대한 데이터의 평균값으로서 표 4에 기록한다. 동일한 건조 및 종이 침지 단계를 거쳤지만, 오븐에서 가열되지 않은 대조 샘플은 오일에 대한 평균 함수량이 79.0 ± 7.3 ppm인 것으로 밝혀졌으며; 대조 샘플 종이에 대한 인장 특성은 실온 데이터로서 표에 주어진다.

[0221] 비교예 L

[0222] 시판용 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이를 사용하여, HOS 오일이 첨가제로서 0.32 중량% TBHQ 및 0.92 중

량% 이르가녹스 259를 함유한 것을 제외하고는, 비교예 L을 비교예 K와 동일한 방법으로 행하였다. 인장 강도 및 신장율은 표 4에 나타나 있다.

[0223] 실시예 25

[0224] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이 대신에 사용한 것을 제외하고는, 실시예 25를 비교예 K와 동일한 방법으로 행하였다. 노화된 웹의 인장강도 및 신장 특성은 표 4에 나타나 있다. 동일한 건조 및 부직웹 침지 단계를 거쳤지만, 오븐에서 가열되지 않은 대조 샘플은 평균 함수량이 99.1 ± 5.5 ppm인 것으로 밝혀졌다.

[0225] 실시예 26

[0226] 스펀본디드 부직웹 2-2의 스트립을 사용하여, HOS 오일이 첨가제로서 0.32 중량% TBHQ 및 0.92 중량% 이르가녹스 259를 함유한 것을 제외하고는, 실시예 26을 실시예 25와 동일한 방법으로 행하였다. 인장 강도 및 신장율 결과는 표 4에 나타나 있다.

[0227] [표 4]

비교예 K 및 L(종이) 및 실시예 25 및 26(쉬스의 25 중량% PTT 및 코어의 75 중량% PET 를 포함하는 부직웹)의 인장 특성

실시예	메질	온도	시간	두께	최대 로드시 인장강도 (MD)	인장강도 유지율 (MD)	최대 로드시 신장률 (MD)	최대 로드시 신장율 유지율 (MD)
		℃	hr	μm (표준편차)	N/cm (표준편차)	%	% (표준편차)	%
비교예 K	HOS 오일	실온	해당 없음	76	45.3 (1.4)	해당 없음	10.2 (1.0)	해당 없음
		200	48	75	23.1 (0.6)	51.0	1.4 (0.1)	13.7
		200	96	75	19.7 (1.5)	43.5	1.1 (0.0)	10.8
		200	168	74	13.3 (5.9)	29.4	0.8 (0.3)	7.8
		200	336	74	10.0 (5.1)	22.1	0.6 (0.3)	5.9
		200	672	75	7.5 (0.2)	16.6	0.7 (0.2)	6.9
비교예 L	HOS 오일 0.32 중량%TBHQ 및 0.92 중량% 이르가녹스 259	실온	해당 없음	77	45.9 (1.3)	해당 없음	8.4 (1.0)	해당 없음
		200	48	75	24.0 (1.3)	52.3	1.4 (0.1)	16.7
		200	96	76	14.6	31.8	0.8	10.5

[0228]

					(6.9)		(0.4)	
		200	168	74	15.6 (2.0)	34.0	0.9 (0.1)	10.7
		200	336	72	12.7 (0.9)	27.7	0.7 (0.1)	8.3
		200	672	71	8.9 (2.6)	19.4	0.4 (0.1)	4.8
실시예 25	HOS 오일	실온	해당 없음	246 (15)	59.0 (2.6)	해당 없음	59.6 (6.2)	해당 없음
		200	48	257 (13)	56.3 (4.3)	95.4	29.1 (5.4)	48.8
		200	96	264 (10)	52.6 (7.0)	89.2	19.8 (7.2)	34.8
		200	168	259 (10)	54.1 (4.3)	91.7	22.3 (3.7)	37.4
		200	336	262 (23)	54.0 (5.2)	91.5	18.8 (3.3)	31.5
		200	672	236 (15)	50.4 (2.1)	85.4	20.4 (6.6)	34.2
실시예 26	HOS 오일 0.32 중량%TBHQ 및 0.92 중량% 이르가녹스 259	실온	해당 없음	262 (15)	58.0 (0.7)	해당 없음	57.7 (3.0)	해당 없음
		200	48	259 (8)	51.3 (3.9)	88.4	18.6 (2.2)	32.2
		200	96	251 (3)	49.2 (5.7)	84.8	17.0 (10.0)	29.5
		200	168	241 (15)	47.1 (5.7)	81.2	15.7 (5.3)	27.2
		200	336	249 (8)	49.8 (6.2)	85.9	16.6 (4.5)	28.8
		200	672	244 (15)	35.3 (2.6)	60.9	4.6 (0.6)	8.0

주: 각각의 비교예 또는 실시예에서, 유지율 값은 오일 침지된 실온 샘플의 데이터에 대하여 상대적으로 계산되었음.

[0229]

[0230] 표 4의 결과로서, 실시예 25 및 26의 부직웹은 각각, 동일한 조건 하에서 역학적 특성의 지속된 손실을 나타낸 비교예 K 및 L의 크라프트 종이 및 열적으로 업그레이드된 크라프트 종이와 비교하여, 200℃에서의 48 내지 336 시간 동안의 노화 시에 우수한 역학적 특성, 예컨대 인장강도 및 신장률을 유지하였음을 나타내었다.

[0231] 실시예 27

[0232] 공극률, 절연 내력 및 인장강도를 쉬스의 25 중량% PTT 및 코어의 75 중량% PET를 포함하고, 포인트-본딩(point-bonding)을 갖지 않는(다른 실시예에 사용되는 부직웹과는 대조적으로) 스펀본디드 부직웹에 대하여 측정하였다. 결과는 표 5에 나타나 있다.

[0233] 스펀본디드 부직웹을 폴리이미드 필름 (캡톤(Kapton) 300, 미국 델라웨어주 윌밍턴에 소재하는 듀폰) 사이에 샌드위치하여, 이것을 203.2 mm × 203.2 mm (8"×8")의 218℃로 예열된 알루미늄판(203.2 mm × 203.2 mm) 사이에 삽입하였다. 이것을 218℃ 및 142 kN (32,000 lbf)으로 제공된 파사데나(Pasadena) 수압 프레스의 203.2 mm × 203.2 mm (8"×8") 페이스 사이에 넣어, 5분간 방치하여, 부직웹을 프레스하였다. 그 다음에 상기 판을 제거하여, 프레스된 부직포를 회수하였다. 프레스된 부직포의 공극률, 절연 내력 및 인장강도를 측정하였으며; 결과는 표 5에 나타나 있다.

[0234] [표 5]

쉬스의 25 중량% PTT 및 코어의 75 중량% PET 를 포함하는 부직웹의 프레싱 전후의 공극률, 절연 내력, 및 인장강도 데이터.

실시예	두께	최대 로드 시 인장강도 (MD)	최대 로드 시 신장률 (MD)	절연 내력	골격 밀도	압축률	압입 용적	표면적
	μm (표준 편차)	N/cm (표준 편차)	% (표준 편차)	V/μm (표준 편차)	$g\ cm^{-3}$	$x10^{-10}/Pa$	$cm^3\ g^{-1}$	$m^2\ g^{-1}$
프레싱 전	248 (6)	9.90 (0.68)	16.0 (0.6)	29.4 (6.3)	1.068	-1.32	3.675	17.4
프레싱 후	107 (13)	57.8 (8.9)	35.4 (7.6)	34.1 (8.3)	1.357	-1.03	0.471	3.5

[0235]

[0236] 쉬스의 25 중량% PTT 및 코어의 75 중량% PET를 포함하는 부직웹을 프레싱하여 구한 절연 내력의 증가 및 압입 용적의 감소로부터, 캘린더링된 부직웹이 고 전압 유입 변압기에서의 유용성을 나타낸다는 것을 시사한다. 압입 용적 및 표면적은 부직웹의 공극률과 관련되어 있다. 예를 들어, 프레싱 또는 캘린더링에 의한 절연체의 공극률의 감소에 의해, 유입 변압기의 효과적인 공기 치환을 할 수 있으며, 이는 충분한 전기 성능에 필요하다.

[0237] 실시예 28

[0238] 0.10 mm (4밀) 신(shin)을 사용하여 275.8 kPa (40 psi)에서 분당 25 mm의 속도로 218℃에서 롤 사이에서 부직웹을 캘린더링하는 것을 제외하고는, 실시예 27을 반복하였다. 캘린더링 전에, 부직웹은 각각 두께, 최대 로드 시 인장강도 (MD), 및 최대 로드 시 신장률 (MD)이 248 마이크론, 9.90 N/cm, 및 16.0%이었다. 캘린더링 후에, 부직웹은 각각 두께, 최대 로드 시 인장강도 (MD), 및 최대 로드 시 신장률 (MD)이 95 마이크론, 57.37 N/cm, 및 38.51%이었다.

[0239] 하기 재료를 실시예 29 내지 실시예 36, 및 비교예 M 및 N에서 사용하였다. 모든 시판용 시약은 일반적으로 용인된 것을 사용하였다. 실리카 겔을 사용 전에 약 26.7 kPa (200 torr) 진공 하에 200℃에서 3일간 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0240] 하기 지방산의 트라이글리세라이드를 함유하는 정제, 표백, 및 탈취된 고 올레산 대두유(RBD HOS 오일)를 미국 특허 제5,981,781호에 따라 얻었다: 팔미트산(6.5 중량%), 스테아르산(4.15 중량%), 올레산(73.9 중량%), 리놀레산(8.77 중량%), 및 리놀렌산(2.94 중량%). 팔미트산 (6.5 중량%), 스테아르산 (4.1 중량%), 올레산 (74.8 중량%), 리놀레산 (7.6 중량%), 및 리놀렌산 (2.8 중량%)을 함유하는 조제의 고 올레산 대두유(HOS 오일)를 미국 특허 제5981781호에 따라 얻었다. 하기 지방산의 트라이글리세라이드를 함유하는 커모더티 마켓 팬트리 (Commodity Market Pantry)™ 브랜드 명 대두유는 타겟 스토어(Target store)로부터 구입하였다: 팔미트산 (10.3 중량%), 스테아르산 (4.6 중량%), 올레산 (22.7 중량%), 리놀레산 (53.5 중량%), 및 리놀렌산 (7.2 중량%).

[0241] 메탄올 (99.8%), 탄산나트륨 (99.5%), 수산화칼륨 (>85%), 헥산 (99.9%), 실리카 겔 60 및 탄산칼륨 (99.9%)을 이엠디이 케미컬즈 인코포레이티드(EMD Chemicals Inc.(미국 뉴저지주 깁스타운에 소재))로부터 얻었다. 네오펜틸 글리콜 (99%), 트라이메틸올프로판 (97%), 및 펜타에리드리톨 (98%)을 알드리치 컴퍼니(Aldrich Company; 미국 위스콘신주 밀워키에 소재)로부터 얻었다.

[0242] 하기 약어가 사용된다: "GC"는 가스 크로마토그래피이고, "C"는 섭씨이며, "mm"은 밀리미터이고, "mL"은 밀리리터이며, "L"은 리터이고, "min"은 분이며, "cm"은 센티미터이고, "g"는 그램(들)이며, "mg"는 밀리그램이고, "h"는 시간(들)이며, "temp" 또는 "T"는 온도이고, "Comp. Ex."는 비교예이며, "ID"는 내경이고, "NPG"는 네오펜틸 글리콜이며, "TMP"는 트라이메틸올프로판이고, "PE"는 펜타에리드리톨이다. "ASTM"은 재료 평가에 대한 표준 프로토콜을 제공하는 미국재료시험협회(American Society for Testing and Materials)를 나타낸다. "AOCS"는 재료 평가에 대한 표준 방법을 제공하는 미국유지화학회(American Oil Chemists' Society)를 나타낸

다. "OECD"는 경제협력개발기구(Organization for Economic Co-operation and Development)를 나타낸다.

[0243] 메틸 에스테르를 오메가왁스(Omegawax)™ 320 컬럼, 30 m 길이, 직경 320 μm, 필름 두께 0.30 μm를 갖는 아질런트(Agilent) 6890 시리즈(Series) GC를 사용하여 분석하였다. 오븐 램프(ramp): 초기 온도 160℃를 5분간 유지한 다음에, 2℃/min으로 220℃로 증가시켜 10분간 유지한 후에, 20℃/min으로 240℃로 증가시켜 5분간 유지한다. 캐리어 가스는 헬륨이었다. 주입 포트 250℃, 압력 79.6 kPa (11.55 psi); 분할비 50:1 분류(split flow): 77.8 mL/min; 총 유량: 82.3 mL/min. 79.7 kPa (11.56 psi)인 초기 유량 1.6 mL/min. 270℃로 세팅된 사용된 불꽃 이온화 검출기, 수소 유량 35 mL/min; 공기 유량 400 mL/min; 모드 고정 컬럼 + 메이크업 유량; 배합 유량 32.0, 메이크업 가스는 헬륨이었다. 뉴-체크 프레프, 인코포레이티드(Nu-Chek Prep, INC. (미국 미네소타주 엘리시움에 소재))의 기준 표준 GLC-461(32개의 상이한 메틸 에스테르 C4:0 내지 C24:1의 혼합물)을 사용하여, 메틸 에스테르의 유지 시간을 확인하였다.

[0244] 폴리올 에스테르 혼합물의 특성을 하기 시험 방법에 따라 평가하였다:

[0245] [표 6]

측정된 특성 및 사용된 시험 방법

특성	시험 방법
인화점	ASTM D-92
연소점	ASTM D-92
유동점	ASTM D-97
오일 중의 수분	ASTM D-1533
산가	ASTM D-974
절연파괴전압	ASTM D-1816
역률	ASTM D-924
저항률	ASTM D-1169
점도	ASTM D-445 또는 28 mm DIN 동심 원통 구조를 갖는 TR 2000 회전 유량계를 사용하여 구함
오일 안정성 지수	AOCS Cd 12b-92 (1997)

[0246]

[0247] 실시예 29

[0248] RBD HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르의 혼합물의 제조

[0249] 오버헤드 교반기, 냉각기, 및 질소 블랭킷을 갖춘 2L 플라스크에, RBD HOS 오일 (1007 g), 메탄올 (249 g), 및 탄산나트륨 (2 g)을 주입하였다. 반응 혼합물을 360 rpm으로 교반하면서 6.5시간 동안 가열 환류시켰다(최종 온도는 약 76℃임). 실온으로 냉각시킨 후에, 반응 혼합물을 분액 깔때기에 옮겨, 실온에서 하룻밤 동안 정치시켰다. 글리세롤 (170 g)을 포함하는 얻어진 하부층을 제거하였다. 상부층을 60℃에서 40분간 감압 하에(0.13 kPa [1 torr]) 증류시켜, 잔류하는 메탄올 (56.7 g)을 제거하였다. 분액 깔때기 내의 추가의 글리세롤 층 (~1 g)을 제거한 후에, 메틸 에스테르 (1006 g)의 혼합물을 잔류물로서 얻었다. GC 분석에 의한 바, 팔미트산메틸 (6.4 중량%), 스테아르산메틸 (4.0 중량%), 올레산메틸 (73.6 중량%), 리놀레산메틸 (8.6 중량%), 및 리놀렌산메틸 (2.7 중량%)을 함유함을 나타내었다.

[0250] 실시예 30

[0251] 조 HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르의 혼합물의 제조

[0252] 기계식 교반기, 환류 냉각기, 내부 열전대, 질소 입구, 및 드레인을 갖춘 20리터 재킷형 파이렉스(Pyrex)® 반응기를 하룻밤 동안 질소로 스위핑하여 건조시켰다. 반응기에 조 HOS 오일 (12.0 kg), 메탄올 (3.0 kg) 및 탄산칼륨 (45 g)을 주입하였디. 혼합물을 질소 하에 3시간 동안 가열 환류시켰다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각시켰다. 글리세롤 (1.9 kg)을 함유하는 하부층을 드레인을 통해 제거하였다. 상부층을 포함하는 반응기에, 메탄올 (400 g) 및 탄산칼륨 (2.0 g)을 주입하였다. 혼합물을 2시간 동안 가열 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨

후에, 반응 혼합물의 상부층을 22리터 RB 플라스크에 옮겼다. 잔류하는 메탄올을 진공 (26.7 내지 0.67 kPa [200 내지 5 torr]) 하에 50℃에서 증류 제거하여, 조 메틸 에스테르의 혼합물 11.48 kg을 얻었다. GC 분석에 의한 바, 팔미트산메틸 (6.5 중량%), 스테아르산메틸 (3.9 중량%), 올레산메틸 (76.1 중량%), 리놀레산메틸 (7.0 중량%), 및 리놀렌산메틸 (2.8 중량%)을 함유함을 나타내었다.

[0253] 실시예 31

[0254] RBD HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르의 혼합물로부터의 NPG 에스테르의 혼합물의 제조

[0255] 실시예 29 (917 g)의 RBD HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르, KOH (2.0 g), 및 네오펜틸 글리콜 (139 g)의 혼합물을 0.27 kPa (2 torr) 진공 하에 40 내지 50℃로 3시간, 50 내지 100℃로 1시간, 그 다음에 100 내지 160℃로 3시간 가열하였다. 가열 시간 동안에, 비등을 감속시키면서 온도를 서서히 증가시켰다. 액체 질소 트랩에서 반응 동안에 총 약 86.2 g의 MeOH를 회수하였다. 반응 혼합물을 3.9 Pa (30 m torr) 진공 하에 210℃ 이하로 증류시켜, 증류액 (95 g)으로서 미반응 메틸 에스테르를 회수하였다. 증류 잔류물을 원심분리하여, 얻어진 액체를 실리카 겔 컬럼 [50.8 mm (2") (OD) × 101.6 mm (4")]을 통과시켜, 생성물 (732.6 g)로서 NPG 에스테르의 혼합물을 얻었다. 원심분리기로부터의 고체를 헥산 (2 × 150 mL)으로 추출하였다. 실리카 겔 컬럼을 합한 헥산 추출물 및 추가의 헥산 (300 mL)으로 세정하였다. 합한 헥산 세정액을 농축시키고, 진공 하에 건조시켜, 생성물 (93.5 g)로서 추가량의 NPG 에스테르를 얻었다. 생성물의 ^{1}H NMR 분석에 의해, 이의 정체를 네오펜틸 글리콜 및 RBD HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 에스테르의 혼합물로서 확인하였다. 조성은 1% NPG 모노에스테르, 97% NPG 다이에스테르, 및 2% 트라이글리세라이드 (HOS 오일)를 포함하는 것으로 밝혀졌다.

[0256] 실시예 32

[0257] 조 HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르의 혼합물로부터의 NPG 에스테르의 혼합물의 제조

[0258] 실시예 30 (1196 g)의 조 HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르, KOH (2.38 g), 및 네오펜틸 글리콜 (178 g)의 혼합물을 3.9 내지 0.67 kPa (30 내지 5 torr) 진공 하에 50 내지 205℃로 14시간 동안 가열하였다. 미반응 메틸 에스테르 (163 g)를 약 1.9 Pa (15 mTorr)에서 감압 증류로 회수하였다. 증류 잔류물을 원심분리하여, 얻어진 액체를 실리카 겔 컬럼 (22 g 실리카 겔)을 통과시켜, 2.7 Pa (20 m Torr) 진공 하에 1시간 동안 110℃에서 건조시킨 후에 생성물 (910 g)로서 NPG 에스테르의 혼합물을 얻었다. 원심분리기로부터의 고체를 헥산 (2 × 150 mL)으로 추출하였다. 실리카 겔 컬럼을 합한 헥산 추출물 및 추가의 헥산 (300 mL)으로 세정하였다. 합한 헥산 세정액을 농축시키고, 진공 하에 건조시켜, 추가량의 NPG 에스테르 생성물 (170 g)을 얻었다. 생성물의 ^{1}H NMR 분석에 의해, 이의 정체를 네오펜틸 글리콜 및 조 HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 에스테르의 혼합물로서 확인하였다. 조성은 2% NPG 모노에스테르, 93% NPG 다이에스테르, 및 5% 트라이글리세라이드 (HOS 오일)를 포함하는 것으로 밝혀졌다.

[0259] 표 6에 열거된 방법을 이용하여 이의 전기적 및 물리적 특성을 측정함으로써, 유전성 유체로서의 생성물의 사용 적합성을 평가하였다. 결과는 표 7에 나타나 있다.

[0260] 실시예 33

[0261] RBD HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르의 혼합물로부터의 TMP 에스테르의 혼합물의 제조

[0262] 실시예 29 (1094 g)의 RBD HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르, KOH (2.2 g), 및 트라이메틸올프로판 (140 g)의 혼합물을 1.3 kPa (10 torr) 하에 95℃로 6시간에 걸쳐서, 그 다음에 154℃로 추가로 4.5시간에 걸쳐서 가열하였다. 추가의 KOH (0.47 g)를 첨가하여, 혼합물을 0.10 kPa (0.8 torr) 하에 8시간 이상 123 내지 150℃로 가열하였다. 가열 시간 동안에, 비등을 감속시키면서 온도를 서서히 증가시켰다. 총 약 86.2 g의 MeOH를 액체 질소 트랩으로부터 회수하였다. 반응 혼합물을 5.9 Pa (45 m torr) 진공 하에 239℃ 이하로 증류시켰다. 미반응 메틸 에스테르를 증류액 (57.8 g)으로서 수집하였다. 증류 잔류물을 원심분리하여, 얻어진 액체를 실리카 겔 컬럼 (~14 g)을 통과시켜, 생성물 (970 g)로서 TMP 에스테르의 혼합물을 얻었다. 원심분리기로부터의 고체를 헥산으로 추출하였다. 실리카 겔 컬럼을 합한 헥산 추출물 및 추가의 헥산 (300 mL)으로 세정하였다. 합한 헥산 세정액을 농축시키고, 진공 하에 건조시켜, 추가량의 TMP 에스테르 생성물 (75 g)의 혼합물을 얻었다.

[0263] 얻어진 일부의 생성물 (847 g)을 표백토 등급 F-115FF (BASF 제, 8.8 g), 및 셀라이트 (2.2 g)와 혼합하여, 실온에서 진공 하에 (0.13 kPa [1 torr]) 1시간 동안 교반한 다음에, 0.067 kPa (0.5 torr) 하에 1시간 동안 110

℃로 가열하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시켜, 12.7 mm (1/2") 실리카 겔 컬럼 (ID 38.1 mm [1.5"])을 통과시켰다. 수집한 생성물을 평가하기 전에 13.3 Pa (0.1 torr) 하에 1시간 동안 110℃로 가열하였다. 생성물의 ^{1}H NMR 분석에 의해, 이의 정체를 트라이메틸올프로판 및 RBD HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 에스테르의 혼합물로서 확인하였다. 조성은 2% TMP 다이에스테르, 90% TMP 트라이에스테르, 및 8% 트라이글리세라이드 (HOS 오일)를 포함하는 것으로 밝혀졌다.

[0264] 표 6에 열거된 방법을 이용하여 이의 전기적 및 물리적 특성을 측정함으로써, 유전성 유체로서의 생성물의 사용 적합성을 평가하였다. 결과는 표 7에 나타나 있다.

[0265] 실시예 34

[0266] 조 HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르의 혼합물로부터의 TMP 에스테르의 혼합물의 제조

[0267] 실시예 30 (1213 g)의 조 HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르, KOH (2.4 g), 및 트라이메틸올프로판 (156 g)의 혼합물을 1.3 kPa (10 torr) 하에 2시간에 걸쳐서 103℃로 가열하였다. 그 다음에 압력을 1.9 kPa (15 torr)로 감소시켜, 반응 혼합물을 7.5시간에 걸쳐서 193℃로 가열하였다. 그 후에 반응 혼합물을 5.3 Pa (40 mTorr) 진공 하에 증류시켜, 증류액으로서 미반응 메틸 에스테르를 회수하였다. 증류 잔류물을 원심분리하여, 얻어진 액체를 실리카 겔 컬럼 (18 g 실리카 겔)을 통과시켜 오일을 얻어, 추가로 3.9 Pa (30 mTorr) 하에 110℃에서 1시간 동안 건조시켜, 생성물 (962 g)로서 TMP 에스테르의 혼합물을 얻었다. 원심분리기로부터의 고체를 헥산으로 추출하였다. 실리카 겔 컬럼을 합한 헥산 추출물 및 추가의 헥산으로 세정하였다. 합한 헥산 세정액을 농축시키고, 건조시켜, 추가량의 생성물 (108 g)을 얻었다. 생성물의 ^{1}H NMR 분석에 의해, 이의 정체를 트라이메틸올프로판 및 조 HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 에스테르의 혼합물로서 확인하였다. 조성은 1.4% TMP 다이에스테르, 97.4% TMP 트라이에스테르, 및 1.2% 트라이글리세라이드 (HOS 오일)를 포함하는 것으로 밝혀졌다.

[0268] 표 6에 열거된 방법을 이용하여 이의 전기적 및 물리적 특성을 측정함으로써, 유전성 유체로서의 생성물의 사용 적합성을 평가하였다. 결과는 표 7에 나타나 있다.

[0269] 생분해성 시험을 위해, TMP 에스테르의 혼합물의 또 하나의 샘플을 조 HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르의 혼합물로부터 제조하였다. 샘플을 실시예 6의 TMP 에스테르 혼합물과 유사하게 제조하여, 이의 조성을 ^{1}H NMR 분석한 바, 90.2% TMP 트라이에스테르, 2% TMP 다이에스테르, 및 7.8% 트라이글리세라이드 (HOS 오일)를 포함하는 것으로 밝혀졌다.

[0270] 1992년 7월 17일자 버전의 OECD 가이드라인 301B에 따른 "신속한 생분해"에 대한 28일간의 CO_2 발생 시험을 이용하여, TMP 에스테르 혼합물의 신속한 생분해성(ready biodegradability)을 평가하였다. 사용된 생물계는 미국 메릴랜드주 엘크톤에 소재하는 공유 처리 시설(Elkton, Maryland (USA) Publicly-Owned Treatment Works)의 2차 활성 슬러지이었다. TMP 에스테르 혼합물은 시험 조건 하에서 "신속한 생분해"에 관한 기준을 충족시키는 것으로 밝혀졌다. 시험 재료는 74%의 최대 생분해성에 도달하였다. 60%보다 큰 생분해성은 10% 생분해를 초과한지 10일 이내에 도달되었다.

[0271] 실시예 35

[0272] RBD HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르의 혼합물로부터의 PE 에스테르의 혼합물의 제조

[0273] 실시예 29 (100.6 g)의 RBD HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르, KOH (0.2 g), 및 펜타에리드리톨 (9.8 g)의 혼합물을 0.67 kPa (5 torr) 하에 1.5시간에 걸쳐서 80℃로 가열하여, 1.5시간 동안 80℃로 유지한 다음에, 4.5시간에 걸쳐서 160℃로 가열하였다. 그 다음에 반응 혼합물을 2.3 Pa (18 m torr) 진공 하에 증류시켜, 증류액으로서 미반응 메틸 에스테르를 회수하였다. 증류 잔류물을 원심분리하여, 얻어진 액체를 짧은 실리카 겔 컬럼을 통과시켜, 생성물 (60.4 g)로서 PE 에스테르의 혼합물을 얻었다. 원심분리기로부터의 고체를 헥산으로 추출하였다. 실리카 겔 컬럼을 합한 헥산 추출물 및 추가의 헥산으로 세정하였다. 합한 헥산 세정액을 농축시키고, 건조시켜, 추가량의 PE 에스테르 생성물 (21.6 g)의 혼합물을 얻었다. 생성물의 ^{1}H NMR 분석에 의해, 이의 정체를 펜타에리드리톨 및 RBD HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 에스테르의 혼합물로서 확인하였다. 조성은 1.5% PE 트라이에스테르, 94% PE 테트라에스테르, 및 4.5% 트라이글리세라이드 (HOS 오일)를 포함하는 것으로 밝혀졌다.

[0274] 실시예 36

[0275] 조 HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르의 혼합물로부터의 PE 에스테르의 혼합물의 제조

[0276] 실시예 30 (1190 g)의 조 HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르, KOH (2.41 g), 및 펜타에리드리톨 (116 g)의 혼합물을 0.13 내지 13.3 kPa (1 내지 100 torr) 하에 65시간 동안 80 내지 205℃로 가열하였다. 추가의 KOH (1.3 g)를 첨가하여, 반응 혼합물을 0.67 kPa (5 torr) 하에 34시간 동안 200 내지 220℃로 추가로 가열하였다. 과량의 메틸 에스테르를 0.13 kPa (1 torr) 진공 하에 235 내지 330℃의 포트 온도에서 증류에 의해 제거하였다. 증류 잔류물을 원심분리하여, 얻어진 액체를 실리카 겔 컬럼 (14 g)을 통과시킨 다음에, 0.013 kPa (0.1 torr) 진공 하에 110℃에서 1시간 동안 건조시켜, 생성물 (930 g)로서 PE 에스테르의 혼합물을 얻었다. 생성물의 ^{1}H NMR 분석에 의해, 이의 정체를 펜타에리드리톨 및 조 HOS 오일의 지방산 부분을 포함하는 에스테르의 혼합물로서 확인하였다. 조성은 4% PE 트라이에스테르, 90% PE 테트라에스테르, 및 6% 트라이글리세라이드 (HOS 오일)를 포함하는 것으로 밝혀졌다.

[0277] 표 6에 열거된 방법을 이용하여 이의 전기적 및 물리적 특성을 측정함으로써, 유전성 유체로서의 생성물의 사용 적합성을 평가하였다. 결과는 표 7에 나타나 있다.

[0278] 비교예 M

[0279] 범용 대두유의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르의 혼합물의 제조

[0280] 오버헤드 교반기, 냉각기, 및 질소 블랭킷을 갖춘 2L 플라스크에, 마켓 팬트리™ 브랜드 명 대두유 (1009 g), 메탄올 (250 g), 및 탄산칼륨 (3.1 g)을 주입하였다. 반응 혼합물을 3.5 시간 동안 가열 환류시켰다. 글리세롤을 포함하는 얻어진 하부층을 제거하여, 추가의 메탄올 (50 g) 및 탄산칼륨 (0.2 g)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 추가로 3.5시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후에, 과량의 메탄올을 25℃에서 1시간 동안 진공 증류에 의해 제거하였다. 생성물 층을 실리카 박층을 통해 여과시켜, 범용 대두유 (968 g)의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르의 혼합물을 얻었다.

[0281] 비교예 N

[0282] 범용 대두유의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르의 혼합물로부터의 TMP 에스테르의 혼합물의 제조

[0283] 비교예 M (968 g)의 범용 대두유의 지방산 부분을 포함하는 메틸 에스테르, 트라이메틸올프로판 (97.9 g), 및 나트륨 메톡사이드 (1.8 g)의 혼합물을 0.67 kPa (5-Torr) 진공 하에 1시간 동안 68℃로 가열하였다. 그 다음에 반응 온도를 6시간에 걸쳐서 185℃로 서서히 증가시켰다. 과량의 메틸 에스테르를 진공 (~2.7 Pa [~20-m torr]) 하에 225℃ 포트 온도에서 증류에 의해 제거하였다. 증류 잔류물을 원심분리하여, 얻어진 액체를 실리카 겔 컬럼 (14 g)을 통과시킨 다음에, 0.013 kPa (0.1 Torr) 진공 하에 110℃에서 1시간 동안 건조시켜, 생성물 (597 g)로서 TMP 에스테르의 혼합물을 얻었다. 생성물의 ^{1}H NMR 분석에 의해, 이의 정체를 트라이메틸올프로판 및 범용 대두유의 지방산 부분을 포함하는 에스테르의 혼합물로서 확인하였다.

[0284] 표 6에 열거된 방법을 이용하여 이의 전기적 및 물리적 특성을 측정함으로써, 유전성 유체로서의 생성물의 사용 적합성을 평가하였다. 결과는 표 7에 나타나 있다.

[0285] 실시예 32, 실시예 33, 실시예 34, 실시예 36, 및 비교예 N에서 얻은 폴리올 에스테르 혼합물을 표 6에 열거된 방법을 사용하여 평가하였다. 범용 대두유로부터 제형화된 식물유계 유체인 엔바이로템프® FR3™ 유체(쿠퍼 인더스트리즈, 인코포레이티드), 및 펜타에리드리톨과 혼합된 에스테르로서 선형 및 분지상 C_5 내지 C_{10} 지방산의 합성 에스테르 조성물인 마이델® 7131 (영국 맨체스터 소재의 더 미카나이트 앤드 인슐레이터스 컴퍼니)의 샘플도 동일한 방법을 이용하여 평가하였다. 데이터는 표 7에 나타나 있다.

[0286] [표 7]

측정된 유전성 유체 특성 개요

	엔바이로템프® FR3™	마이델® 7131	실시예 32	실시예 33	실시예 34	실시예 36	비교예 N
인화점 (ºc)	328	263	288	318	324	338	320
연소점 (ºc)	352	306	330	374	378	378	382
유동점 (ºc)	-20	-50	-14	-38	-38	-14	-41
H_2O (ppm)	281	77	43	25	23	19	18
역률 (%) 25℃	0.164	0.023	0.132	0.022	0.023	0.149	2.02
역률 (%) 100℃	3.01	0.75	4.8	0.9	0.81	2.98	19.6
절연파괴전압 (KV) (25℃에서의 1mm 갭)	30	43	36	45	39	48	미측정
저항률 (E12 ohm-cm)	5.65	0.231	10.9	6.02	4.64	12.4	1.59
산가 (mg KOH/g)	0.037	0.03	0.165	0.015	0.007	0.516	0.022
점도 (cST) 40℃	34	28*	24	41.8*	41.8*	23.6	36
점도 (cST) 100℃	8	5*	6	9*	9*	13.6	8.4
OSI (110℃에서의 시간)	9.7	>100	28.2	14	8.5	26	1.4

[0287] * TR 2000 회전 유량계로 측정됨

[0288] 표 7의 데이터로부터, 실시예의 폴리올 에스테르의 혼합물이 유전성 유체로서 사용하기에 바람직한 특성을 갖는다는 것을 알 수 있다. 실시예의 유체의 인화점 및 연소점은 적당히 높고, 합성 에스테르 조성물 마이델® 7131보다 상당히 높다. 또한 마이델® 7131 및 식물유계 엔바이로템프® FR3™ 보다 함수량이 상당히 낮다. 비교예 N의 폴리올 에스테르 (트라이메틸올프로판과, 범용 대두유로부터 유도된 지방산 부분의 메틸 에스테르의 혼합물의 반응으로부터 유도됨)와 비교하여, 실시예 33의 유사한 폴리올 에스테르 (트라이메틸올프로판과, 고올레산 대두유로부터 유도된 지방산 부분의 메틸 에스테르의 혼합물의 반응으로부터 유도됨)는 25℃에서의 측정 시 및 100℃에서의 측정 시에 역률 면에서 우수한 전기적 특성을 나타낸다. 비교예 N의 유체의 매우 높은 역률은 유전성 유체로서의 이의 사용을 불가능하게 할 것이다. 대조적으로, 실시예 33의 유체의 특성은 유전성 유체로서 사용하기에 적합하다는 것을 나타낸다. 산화안정성을 반영하는 OSI 값에 관해서는, 엔바이로템프® FR3™ 및 마이델® 7131 유체가 첨가된 산화방지제를 함유하기 때문에, 더욱 의미있는 비교는 실시예 32 내지 36과 비교예 N의 유전성 유체 간인데, 이들 재료가 첨가된 산화방지제를 함유하지 않았기 때문이다. 실시예 32 내지 36의 유체는 비교예 N의 유체보다 상당히 더 긴 유도 기간을 가지므로, 고 함량의 불포화 부분에 의해 제공되는 보다 큰 산화안정성을 나타내는 것으로 입증되었다.