(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103827979 A
(43)申请公布日 2014.05.28

(21)申请号 201280046225.X
(22)申请日 2012.08.24
(30)优先权数据
61/538318 2011.09.23 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.03.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/052361 2012.08.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/043311 EN 2013.03.28
(71)申请人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州威尔明顿
(72)发明人 W. 邱 P.A. 布朗
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 邹雪梅 李炳爱
(51)Int.Cl.
H01B 3/20(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

包含多元醇酯的介电流体、制备多元醇酯的混合物的方法、以及包含多元醇酯介电流体的电气装置

(57)摘要

本发明提供了介电流体，所述介电流体包含多元醇酯的混合物，所述多元醇酯衍生自以下物质的反应：a)多元醇，所述多元醇包括季戊四醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇、或它们的组合，和b)衍生自包含脂肪酸结构部分的高油酸大豆油的脂肪酸酯的混合物，其中所述高油酸大豆油具有大于所述油中脂肪酸结构部分的65％的C18：1含量，和小于所述油中脂肪酸结构部分的20％的组合C18：2和C18：3含量。还提供了包含所述介电流体的电气装置，以及制备所述多元醇酯的混合物的方法。

CN 103827979 A

1. 介电流体，包含：

包含多元醇酯的混合物，所述多元醇酯衍生自以下物质的反应：

a) 多元醇，所述多元醇包括季戊四醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇、或它们的组合；和

b) 脂肪酸酯的混合物，所述脂肪酸酯衍生自包含脂肪酸结构部分的高油酸大豆油，其中所述高油酸大豆油具有

i) 大于所述油中所述脂肪酸结构部分的 65％的 C18 ： 1 含量；和

ii) 小于所述油中所述脂肪酸结构部分的 20％的组合 C18 ： 2 和 C18 ： 3 含量。

2. 根据权利要求 1 所述的介电流体，其中所述介电流体具有大于约 280℃的闪点。

3. 根据权利要求 2 所述的介电流体，其中所述介电流体具有小于约 -10℃的倾点。

4. 根据权利要求 1 所述的介电流体，其中所述介电流体具有在 40℃下小于约 45cST 并且在 100℃小于约 14cST 的粘度。

5. 根据权利要求 1 所述的介电流体，其中所述介电流体具有在 25℃下小于约 0.15％并且在 100℃下小于约 5％的功率因数。

6. 根据权利要求 1 所述的介电流体，其中当在 25℃下横跨 1mm 间隙测量时，所述介电流体具有大于约 35KV 的电介质击穿电压。

7. 根据权利要求 1 所述的介电流体，其中所述介电流体在 110℃下具有至少约 8 小时的油稳定性指数。

8. 根据权利要求 1 所述的介电流体，还包含至少一种添加剂，所述添加剂选自氧化抑制剂、腐蚀抑制剂、金属减活化剂和倾点下降剂。

9. 根据权利要求 1 所述的介电流体，还包含共混组分，所述共混组分选自植物油、海藻油、衍生自不是高油酸大豆油的植物油的一种或多种多元醇酯、矿物油、有机硅流体、合成酯、聚 α - 烯烃、或它们的混合物。

10. 根据权利要求 1 所述的介电流体，其中所述多元醇包括季戊四醇。

11. 根据权利要求 1 所述的介电流体，其中所述多元醇包括三羟甲基丙烷。

12. 根据权利要求 1 所述的介电流体，其中所述多元醇包括新戊二醇。

13. 根据权利要求 1 所述的介电流体，其中所述 C18 ： 1 含量大于所述油中所述脂肪酸结构部分的 70％，并且所述组合 C18 ： 2 和 C18 ： 3 含量小于所述油中所述脂肪酸结构部分的 15％。

14. 根据权利要求 1 所述的介电流体，其中所述介电流体满足根据 OECD 指导 301B 在 28 天 CO_2 演化测试条件下“易于生物降解”的标准。

15. 制备多元醇酯的混合物的方法，所述方法包括以下步骤：

a) 提供包含脂肪酸结构部分的高油酸大豆油，其中所述大豆油包含

i) 大于所述油中所述脂肪酸结构部分的 65％的 C18 ： 1 含量；和

ii) 小于所述油中所述脂肪酸结构部分的 20％的组合 C18 ： 2 和 C18 ： 3 含量；

b) 在第一碱催化剂的存在下使所述高油酸大豆油与具有 1 至 5 个碳链长的脂族一元醇反应，以产生包含甘油和脂肪酸酯混合物的反应混合物；

c) 分离并且移除所述甘油；以及

d) 在第二碱催化剂的存在下使所述脂肪酸酯的混合物与多元醇反应以产生多元醇酯的混合物，所述多元醇包括季戊四醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇、或它们的组合。

16. 电气装置，包含：

介电流体，其中所述介电流体包含含有多元醇酯的混合物，所述多元醇酯衍生自以下物质的反应：

a) 多元醇，所述多元醇包括季戊四醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇、或它们的组合；和

b) 脂肪酸酯的混合物，所述脂肪酸酯衍生自包含脂肪酸结构部分的高油酸大豆油，其中所述高油酸大豆油具有

i) 大于所述油中所述脂肪酸结构部分的 65％的 C18 ： 1 含量；和

ii) 小于所述油中所述脂肪酸结构部分的 20％的组合 C18 ： 2 和 C18 ： 3 含量。

17. 根据权利要求 16 所述的电气装置，其中所述电气装置为电变压器、电容器、流体填充的传输线、电力缆线、电感器、或高电压开关。

18. 介电材料，所述介电材料用至少 10 重量％的介电流体浸渍，其中所述介电材料包括纤维素纸材、合成纸材、或非织造纤维网；并且所述介电流体包含含有多元醇酯的混合物，所述多元醇酯衍生自以下物质的反应：

a) 多元醇，所述多元醇包括季戊四醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇、或它们的组合；和

b) 脂肪酸酯的混合物，所述脂肪酸酯衍生自包含脂肪酸结构部分的高油酸大豆油，其中所述高油酸大豆油具有

i) 大于所述油中所述脂肪酸结构部分的 65％的 C18 ： 1 含量；和

ii) 小于所述油中所述脂肪酸结构部分的 20％的组合 C18 ： 2 和 C18 ： 3 含量。

包含多元醇酯的介电流体、制备多元醇酯的混合物的方法、以及包含多元醇酯介电流体的电气装置

[0001] 本申请要求2011年9月23日提交的美国临时申请61/538318(代理人案号CL5307USPRV)、2011年9月23日提交的美国临时申请61/538303(代理人案号CL5431USPRV)、2011年9月23日提交的美国临时申请61/538298(代理人案号CL5432USPRV)、2011年11月17日提交的美国临时申请61/560840(代理人案号CL5307USPRV1)、2011年11月17日提交的美国临时申请61/560845(代理人案号CL5431USPRV1)、以及2011年11月17日提交的美国临时申请61/560850(代理人案号CL5432USPRV1)的优先权益,将所述文献全文以引用方式并入。

技术领域

[0002] 提供包含多元醇酯混合物的介电流体、制备多元醇酯的方法、以及包含所述介电流体的电气装置。

背景技术

[0003] 电子工业使用多种易得并且一般高性价比的介电流体。例子为用于变压器、电缆和电容器中的矿物油、有机硅流体和合成烃油。此类流体必须是电绝缘的、抗降解的,并且能够用作热传递介质,使得电气装置中生成的热可耗散到周围环境。

[0004] 然而,当前所用流体还具有多种缺陷。这些流体中的许多被认为不能够在合理时段内生物降解。一些具有使得它们欠佳的电性能。近年来,管理机构已越来越关注可能污染地面土壤和其它区域的石油泄漏。能够生物降解的介电流体将适用于居住区或生态敏感区域内所用的电气装置如变压器。

[0005] 美国专利6,160,144涉及醇和脂肪酸混合物的合成酯以及它们作为润滑剂和液压油和美观目的的用途,所述脂肪酸混合物包含至少85重量%的油酸和0.5至2.5重量%的硬脂酸。

[0006] 美国专利6,278,006公开了包含三酰基甘油多元醇酯和非甘油型多元醇酯的油,以及制备此类油的方法和改善植物油润滑性能的方法。

[0007] 美国专利7,048,875涉及可用作电绝缘流体的高油酸油组合物、电绝缘流体组合物、以及包含它们的电气装置。公开了高油酸甘油三酯组合物的电性能,所述组合物包含脂肪酸组分,所述脂肪酸组分具有至少75%的油酸,小于10%的二不饱和脂肪酸组分;小于3%的三不饱和脂肪酸组分;和小于8%的饱和脂肪酸组分。在一些优选的实施例中,所述电绝缘流体包含以下脂肪酸组分:至少75%的油酸,小于10%的亚油酸,小于3%的亚麻酸,小于4%的硬脂酸,和小于4%的棕榈酸。

[0008] 公布的加拿大专利申请CA2,492,565公开了介电冷却剂,所述介电冷却剂具有至少约-40℃的倾点,并且包含特定化学结构的多于一种多元醇酯的混合物,其中所述烷基基团具有C_5-C_{22}的链长。新戊二醇和三羟甲基丙烷公开为优选的多元醇。

[0009] 持续需要具有良好氧化稳定性的能够生物降解的介电流体。持续需要包含具有良

好氧化稳定性的能够生物降解的介电流体的电气装置。需要制备具有良好氧化稳定性的能够生物降解的介电流体的方法。

发明内容

[0010] 本文描述了包含多元醇酯混合物的介电流体，所述多元醇酯衍生自多元醇与脂肪酸酯混合物的反应，所述脂肪酸酯衍生自高油酸大豆油。高油酸大豆油具有大于所述油中脂肪酸结构部分的65％的C18 ： 1含量；和小于所述油中脂肪酸结构部分的20％的组合C18 ： 2和C18 ： 3含量。多元醇酯的混合物具有使得它们非常适用作电气装置中绝缘流体的电性能。本文还描述了包含所述介电流体的电气装置、用所述介电流体浸渍的介电材料、以及制备构成所述介电流体的多元醇酯混合物的方法。

[0011] 在一个实施例中，描述了介电流体，其中所述介电流体为混合物，所述混合物包含衍生自以下物质的反应的多元醇酯：

[0012] a) 多元醇，包括季戊四醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇、或它们的组合；和

[0013] b) 脂肪酸酯的混合物，所述脂肪酸酯衍生自包含脂肪酸结构部分的高油酸大豆油，其中所述高油酸大豆油具有

[0014] i) 大于所述油中脂肪酸结构部分的65％的C18 ： 1含量；和

[0015] ii) 小于所述油中脂肪酸结构部分的20％的组合C18 ： 2和C18 ： 3含量。

[0016] 在一个实施例中，所述介电流体满足根据OECD指导301B在28天CO_2演化测试条件下“易于生物降解”的标准。

[0017] 在一个实施例中，描述了制备多元醇酯的混合物的方法，所述方法包括以下步骤

[0018] a) 提供包含脂肪酸结构部分的高油酸大豆油，其中所述大豆油包含

[0019] i) 大于所述油中脂肪酸结构部分的65％的C18 ： 1含量；和

[0020] ii) 小于所述油中脂肪酸结构部分的20％的组合C18 ： 2和C18 ： 3含量；

[0021] b) 在第一碱催化剂的存在下使所述高油酸大豆油与具有1至5个碳链长的脂族一元醇反应，以产生包含甘油和脂肪酸酯混合物的反应混合物；

[0022] c) 移除甘油；以及

[0023] d) 在第二碱催化剂的存在下使所述脂肪酸酯的混合物与多元醇反应以产生多元醇酯的混合物，所述多元醇包括季戊四醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇、或它们的组合。

[0024] 在一个实施例中，描述了电气装置，所述电气装置包含介电流体，其中所述介电流体包含含有多元醇酯的混合物，所述多元醇酯衍生自以下物质的反应：

[0025] a) 多元醇，所述多元醇包括季戊四醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇、或它们的组合；和

[0026] b) 脂肪酸酯的混合物，所述脂肪酸酯衍生自包含脂肪酸结构部分的高油酸大豆油，其中所述高油酸大豆油具有

[0027] i) 大于所述油中脂肪酸结构部分的65％的C18 ： 1含量；和

[0028] ii) 小于所述油中脂肪酸结构部分的20％的组合C18 ： 2和C18 ： 3含量。

[0029] 在一个实施例中，描述了介电材料，所述介电材料包括纤维素纸材、合成纸材、或非织造纤维网；并且所述介电流体包含含有多元醇酯的混合物，所述多元醇酯衍生自以下物质的反应：

[0030] a) 多元醇，包括季戊四醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇、或它们的组合；和

[0031] b) 脂肪酸酯的混合物，所述脂肪酸酯衍生自包含脂肪酸结构部分的高油酸大豆油，其中所述高油酸大豆油具有

[0032] i) 大于所述油中脂肪酸结构部分的 65％的 C18 ： 1 含量；和

[0033] ii) 小于所 0 述油中脂肪酸结构部分的 20％的组合 C18 ： 2 和 C18 ： 3 含量。

具体实施方式

[0034] 结合以下术语，描述本文所述的方法、组合物和制品。

[0035] 如本文所用，在不定冠词“一个”或“一种”用于陈述或描述本发明方法中存在的步骤时，应当了解，除非明确提供了相反的陈述或描述，此类不定冠词的使用不将所述方法中存在的步骤数限制为一。

[0036] 如本文所用，当量、浓度或其它值或参数以范围、优选范围或优选上限值和优选下限值的列表形式给出时，它应被理解为具体地公开由任何范围上限或优选值和任何范围下限或优选值的任何一对所构成的所有范围，而不管所述范围是否被单独地公开。凡在本文中给出某一数值范围之处，该范围都意在包括其端点，以及位于该范围内的所有整数和分数，除非另行指出。不旨在将本发明的范围限制为限定范围时详述的具体值。

[0037] 如本文所用，术语“包含”、“包括”、“具有”或“含有”，或者其任何其它变型旨在包括非排他的包括。例如，包含一系列元素的组合物、混合物、工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些元素，而可以包括其它未明确列出的元素，或此类组合物、混合物、工艺、方法、制品或设备的固有元素。

[0038] 如本文所用，术语“重量％”是指重量百分比。

[0039] 根据本发明，使用高油酸含量大豆油作为制备多元醇酯混合物的原料。多元醇酯混合物具有可用于电绝缘流体（还被称为介电流体）的物理特性。本文公开了具有特定结构以及物理特性和性能的多元醇酯混合物、制备此类混合物的方法、包含多元醇酯混合物的介电流体、以及包含所述介电流体的电气装置。

[0040] 植物油通常具有高百分比的饱和和不饱和有机酸的甘油三酯。油酸为以甘油三酯形式存在于许多天然油中的单不饱和酸，所述天然油包括向日葵、橄榄油、红花、卡诺拉油和大豆油。高油酸大豆 (HOS) 油可源自经基因修饰以产生高油酸含量的高油酸大豆种子，如国际专利公布 WO94/11516 中所公开的，由此将所述文献全文以引用的方式并入。高油酸大豆种子为其中油酸占油中脂肪酸结构部分的 65％以上，并且优选占油中脂肪酸结构部分 75％以上的大豆种子。高油酸大豆油可源自高油酸大豆种子，如美国专利 5,981,781 中所公开的，由此将所述文献全文以引用的方式并入。如美国专利 5,981,781 中所述，高油酸大豆油可由工序如精炼、漂白和脱臭来纯化，以获得经精炼、漂白和脱臭的高油酸大豆油 (RBD HOS 油）。HOS 油和 / 或 RBD HOS 油可用于本文所公开方法中，以制备包含多元醇酯混合物的介电流体。在一个实施例中，HOS 油可包括经精炼、漂白和脱臭的高油酸大豆油。

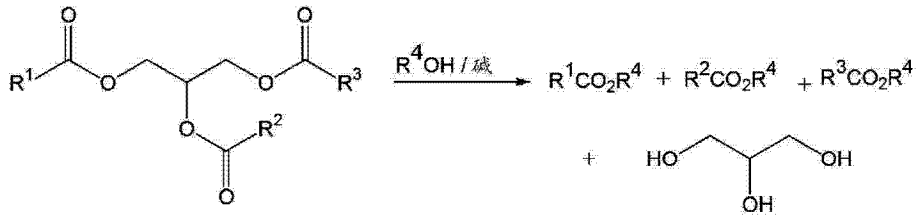
[0041] 甘油三酯组合物为连接三个脂肪酸分子的甘油主链。纯植物油是碳链一般在 16 至 22 个碳原子范围内的某些脂肪酸的甘油三酯，然而也可存在少量更短和 / 或更长的碳链。如果碳链没有双键，则它为饱和的油，并且定为 Cn ： 0，其中 n 为碳原子数。具有一个双键的碳链是单不饱和的，并且定为 Cn ： 1；具有两个双键的那些定为 Cn ： 2，而具有三个

双键的那些定为 Cn ： 3。例如，棕榈酸为 C16 ： 0 酸，硬脂酸为 C18 ： 0 酸，油酸为 C18 ： 1 酸，亚油酸为 C18 ： 2 酸，而亚麻酸为 C18 ： 3 酸。酸为混合态如甘油三酯，并且当油水解时，它们分成酸和甘油组分。

[0042] 高油酸大豆油具有大于油中脂肪酸结构部分的 65％的 C18 ： 1 含量，和小于油中脂肪酸结构部分的 20％的组合 C18 ： 2 和 C18 ： 3 含量。在一个实施例中，所述 HOS 油具有大于脂肪酸结构部分约 70％的 C18 ： 1 含量，和小于脂肪酸 15％的组合 C18 ： 2 和 C18 ： 3 含量。在一个实施例中，所述 HOS 油还包含小于脂肪酸结构部分 15％的组合的 C16 ： 0 和 C18 ： 0 含量。在一个实施例中，所述 HOS 油具有大于脂肪酸结构部分约 75％的 C18 ： 1 含量，和小于脂肪酸结构部分 10％的组合 C18 ： 2 和 C18 ： 3 含量。在一个实施例中，所述 HOS 油具有大于脂肪酸结构部分约 80％的 C18 ： 1 含量，和小于脂肪酸 10％的组合 C18 ： 2 和 C18 ： 3 含量。

[0043] 多元醇酯混合物可由 HOS 油通过两个合成步骤获得。在第一合成步骤中，包含脂肪酸结构部分的 HOS 油通过与醇的碱催化反应，转变成甘油和脂肪酸酯的混合物。脂肪酸酯的混合物包含 HOS 油的脂肪酸结构部分。第一合成步骤示于下文方案 I 中，其中醇示为 R^4OH，并且 R^1、R^2 和 R^3 代表甘油三酯原料以及脂肪酸酯产物 $R^1CO_2R^4$、$R^2CO_2R^4$ 和 $R^3CO_2R^4$ 中脂肪酸结构部分的相同或不同 C_{15}-C_{21} 碳链。注意到，在方案 I 中，仅 HOS 油的一个甘油三酯示为原料，然而 HOS 油包含甘油三酯的混合物，以满足本文高油酸大豆油实施例中所述的脂肪酸结构部分的 C16 ： 0、C18 ： 0、C18 ： 1、C18 ： 2 和 C18 ： 3 含量。

[0044]



方案 I

[0045] 在第二合成步骤中，脂肪酸酯的混合物 $R^1CO_2R^4$、$R^2CO_2R^4$ 和 $R^3CO_2R^4$ 与不是甘油的多元醇反应，以产生多元醇酯的混合物，所述混合物包含 HOS 油的脂肪酸结构部分。制备多元醇酯的混合物的方法可如下进行。

[0046] 在第一碱催化剂的存在下使 HOS 油与具有 1 至 5 个碳原子链长的脂族一元醇反应，以制得包含甘油和脂肪酸酯混合物的反应混合物，所述脂肪酸酯对应于 HOS 油的脂肪酸结构部分。在方案 I 中，一元醇示为 R^4OH，其中 R^4 代表包含 1 至 5 个碳原子的烷基。可通过 (1) 使用过量的一元醇（以 HOS 油计约 25 至 50 重量％）和 (2) 分离并且移除 HOS 油的脂肪酸结构部分酯交换期间生成的甘油，促使该酯交换反应完成。分离并且移除甘油，还使该步骤中获得的酯混合物能够尽可能不含 HOS 油中的任何甘油三酯。由于甘油具有高于反应混合物的密度，因此甘油可通过例如冷却反应混合物并且使形成甘油底层来分离。可采用其它常规分离方法，如液 / 液萃取、溶剂萃取、盐析、或不造成酯化产物被破坏的其它分离方法。分离后，可通过本领域已知的任何常规方法，物理移除甘油底层。

[0047] 一元醇包括甲醇、乙醇、丙醇异构体、丁醇异构体、戊醇异构体、或它们的组合。在一个实施例中，所述一元醇包括甲醇。第一碱催化剂可包括碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、氢氧化

钠、氢氧化钾、氢氧化锂、甲醇钠、或它们的组合。可使用普通技术人员已知的其它碱催化剂，以获得相同的结果，并且任何此类催化剂可用于本发明实践中。所用第一碱催化剂的量以所用 HOS 油的量计通常为约 0.1 重量％至约 1.0 重量％，例如约 0.1 重量％至约 0.5 重量％。可使用更大量的碱，但是可能不需要或不经济。在一个实施例中，第一碱催化剂包括碳酸钠。在一个实施例中，第一碱催化剂包括碳酸钾。将植物油酯交换成对应的甲基酯是熟知的，并且广泛用于制备生物柴油，参见例如 [“J. Braz. Chem. Soc.”，1998，9，199-2101。

[0048] 使 HOS 油与脂族一元醇反应的适宜反应条件包括反应温度为约 25℃至约 150℃，例如约 50℃至约 100℃，并且反应时间为约 30 分钟至约 4 小时。在一个实施例中，所述反应可在大气压和回流条件下进行约 3 小时或更久。

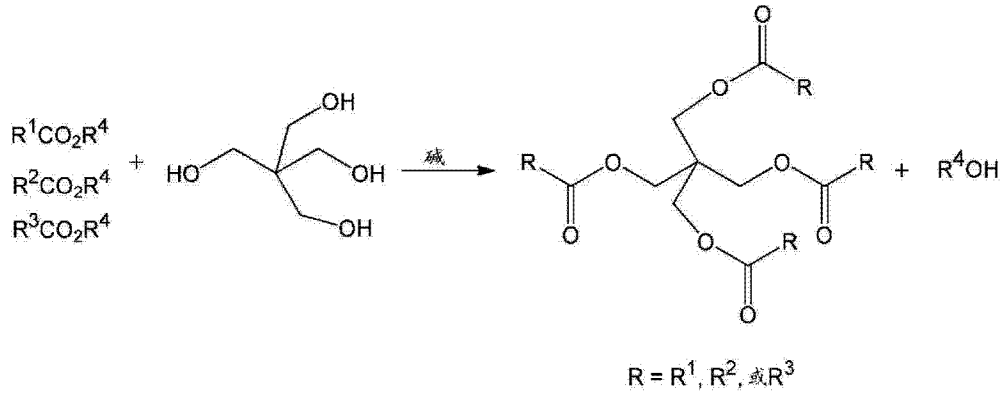
[0049] 在一个实施例中，HOS 油与脂族一元醇的反应可在多阶段方法中重复一次以上。如上文所述进行第一阶段。在第一阶段结束时，分离并且移除甘油副产物底层，将更多的甲醇和碱催化剂加入到包含甘油三酯和脂肪酸酯的混合物中，并且持续加热反应混合物以制得包含甘油和脂肪酸酯混合物的第二反应混合物。重复甘油的移除、更多甲醇和碱的加入以及加热步骤，直至 HOS 油中包含的甘油三酯已酯交换成脂肪酸酯。在一个实施例中，分两阶段进行 HOS 油与脂族一元醇的反应。在两阶段方法中，使用以所用 HOS 油量计共约 30 重量％的一元醇和共约 0.1 重量％至约 1.0 重量％，例如约 0.1 重量％至约 0.5 重量％的碱催化剂。

[0050] 移除甘油和过量的脂族一元醇后，所得脂肪酸酯的混合物无需进一步处理，可用于下一工序中。该酯交换反应的收率几乎是定量的。然而任选地，所得脂肪酸酯的混合物可具有一些剩余的甘油和 / 或甘油酯（甘油三酯）。在一个实施例中，所述混合物中存在小于 10％的甘油和 / 或甘油酯。在另一个实施例中，所述脂肪酸酯的混合物中存在小于 5％，或小于 3％，或小于 1％的甘油和 / 或甘油酯。在一个实施例中，所述脂肪酸酯的混合物基本上不含甘油和 / 或甘油酯。脂肪酸酯的混合物中脂肪酸结构部分的组成对应于 HOS 油中脂肪酸结构部分的组成。

[0051] 然后在第二碱催化剂的存在下使脂肪酸酯与多元醇反应以产生反应混合物，所述反应混合物包含第一合成步骤中所用的脂族一元醇，以及包含 HOS 油脂肪酸结构部分的多元醇酯混合物。第二碱催化剂可选自与第一催化剂相同类别的催化剂，并且可与第一催化剂相同，或与第一催化剂不同。所述多元醇包括季戊四醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇、或它们的组合。可通过使用略微过量的 HOS 油中的脂肪酸酯，例如相对于多元醇总羟基约 1.15 至约 1.5 个当量，并且通过移除与多元醇酯交换期间生成的一元醇，促使该酯交换反应达到更高的转化率。任选地，可通过蒸馏移除未反应的脂肪酸酯。

[0052] 在一个实施例中，所述多元醇包括季戊四醇，并且第二合成步骤可如下文方案 II 中所示表示，其中 R^1、R^2、R^3 和 R4 具有与上文定义相同的含义。注意到，在方案 II 中，仅示出起始混合物的三个脂肪酸酯，然而所述混合物包含多个脂肪酸酯，以满足本文所述 HOS 油中脂肪酸结构部分的 C16 ： 0、C18 ： 0、C18 ： 1、C18 ： 2 和 C18 ： 3 含量。此外，仅示出一个非具体的多元醇酯产物，但是制得包含 HOS 油中脂肪酸结构部分的季戊四醇酯混合物，并且 R 可为 R^1、R^2 和 R^3、或任何组合。

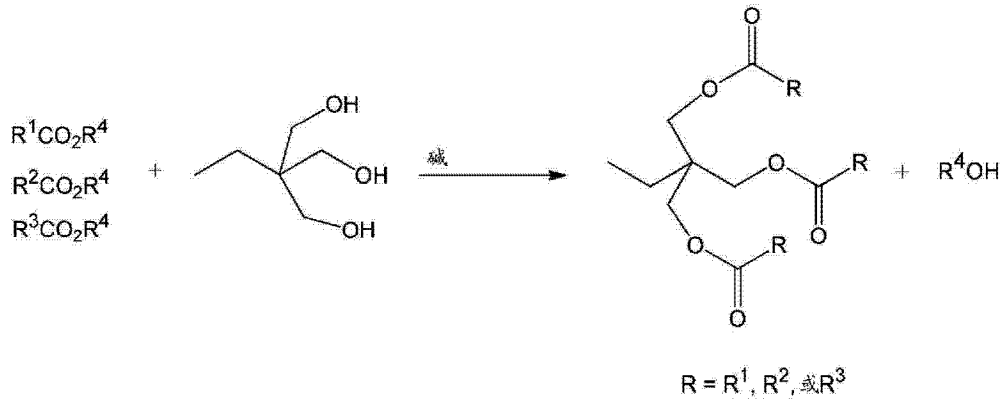
[0053]



方案 II

[0054] 在一个实施例中，所述多元醇包括三羟甲基丙烷，并且第二合成步骤可如下文方案 III 中所示表示，其中 R^1、R^2、R^3 和 R^4 具有与上文定义相同的含义。注意到，在方案 III 中，仅示出起始混合物的三个脂肪酸酯，然而所述混合物包含多个脂肪酸酯，以满足本文所述 HOS 油中脂肪酸结构部分的 C16 ： 0、C18 ： 0、C18 ： 1、C18 ： 2 和 C18 ： 3 含量。此外，仅示出一个非具体的多元醇酯产物，但是制得包含 HOS 油中脂肪酸结构部分的三羟甲基丙烷酯混合物，并且 R 可为 R^1、R^2 和 R^3、或任何组合。

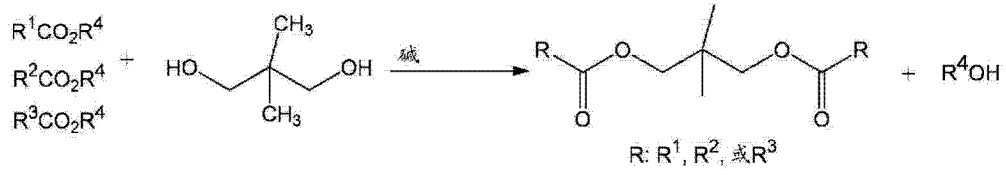
[0055]



方案 III

[0056] 在一个实施例中，所述多元醇包括新戊二醇，并且第二合成步骤可如下文方案 IV 中所示表示，其中 R^1、R^2、R^3 和 R^4 具有与上文定义相同的含义。注意到，在方案 IV 中，仅示出起始混合物的三个脂肪酸酯，然而所述混合物包含多个脂肪酸酯，以满足本文所述 HOS 油中脂肪酸结构部分的 C16 ： 0、C18 ： 0、C18 ： 1、C18 ： 2 和 C18 ： 3 含量。此外，仅示出一个非具体的多元醇酯产物，但是制得包含 HOS 油中脂肪酸结构部分的新戊二醇酯混合物，并且 R 可为 R^1、R^2 和 R^3、或任何组合。

[0057]



方案 IV

[0058] 在本发明的任何方案中，第二碱催化剂可选自与第一碱催化剂相同类别的催化剂，并且可与第一催化剂相同，或与第一催化剂不同。第二碱催化剂可包括例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、甲醇钠、或它们的组合。在一个实施例中，所述第二碱催化剂包括氢氧化钾。通常，反应温度随着多元醇酯转化的进行而缓慢上升，以避免一元醇副产物距离沸腾，并且损失多元醇，同时保持高反应速率。较高挥发性的一元醇 R^4OH 可通过减压蒸馏移除。脂肪酸酯与多元醇反应的适宜反应条件包括 5 托至约 100 托范围内的真空下，反应温度为约 50℃至约 200℃，并且反应时间为约 5 小时至约 150 小时。以高转化率制备季戊四醇酯可能需要更高的温度和更长的反应时间。

[0059] 移除一元醇和任选的任何未反应的脂肪酸酯后，可通过例如将混合物离心并且使其通过硅胶薄层，使多元醇酯混合物与任何沸点更高的副产物分离。然后可将多元醇酯混合物在高真空 (0.5 托或更低) 和 110℃下干燥通常约 1 小时，以提供多元醇酯最终混合物。

[0060] 相似地，多元醇酯混合物可得自其它植物油，例如包括但不限于向日葵油、卡诺拉油、红花油、油菜籽油、玉米油、橄榄油、椰子油、棕榈油、蓖麻油、商品大豆油、高油酸向日葵油、高油酸卡诺拉油、以及它们的混合物。多元醇酯混合物的特性例如不饱和和饱和部分如 C18 ： 1、C18 ： 2、C13 ： 3、C16 ： 0 和 C18 ： 0 部分的含量，可反映衍生出它们的一种或多种植物油的组成。任选地，多元醇酯混合物可通过例如蒸馏来精炼，以从混合物中分离出一种或多种多元醇酯，或所述混合物在一种或多种多元醇酯方面富集或贫化。在制备多元醇酯的混合物的方法的一个实施例中，所述方法还包括除了高油酸大豆油以外，提供至少一种不是高油酸大豆油的植物油。

[0061] 购自 Cargill，Inc. 的 IMC-130 卡诺拉油具有约 75％的油酸含量，和约 14％的多不饱和脂肪酸含量 (C18 ： 2 和 C18 ： 3)。美国专利 5,767,338 描述了 IMC-130 植物和种子。还参见美国专利 5,861,187。具有例如约 77％至约 81％，或约 86％至约 92％油酸含量的高油酸向日葵油可得自 A.C.Humko(Memphis,TN)。美国专利 4,627,192 描述了高油酸向日葵油。

[0062] 衍生自多元醇与脂肪酸酯混合物的反应的多元醇酯混合物可用作介电流体，所述多元醇包括季戊四醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇、或它们的组合，所述脂肪酸酯的混合物衍生自 HOS 油。在优选的实施例中，所述介电流体包含至少约 30 重量％，或至少约 50 重量％，或至少约 70 重量％，或至少约 80 重量％，或至少约 90 重量％至约 100 重量％的包含 HOS 油脂肪酸结构部分的多元醇酯混合物。所述介电流体还可包含以所述介电流体总重量计约 1 重量％至约 70 重量％，例如约 1 重量％至约 50 重量％，或约 1 重量％至约 30 重量％，或约 1 重量％至约 20 重量％，或约 1 重量％至约 10 重量％的包含其它介电流体的共混组分，所述其它介电流体如植物油、基于植物油的流体、海藻油、衍生自不是 HOS 油的植物油的一种或多种多元醇酯、矿物油、合成酯、有机硅流体、聚 α－烯烃、或它们的混合物。在一个实施例中，所述介电流体还包含共混组分，所述共混组分选自植物油、海藻油、衍生自不是 HOS 油的植物油的一种或多种多元醇酯、矿物油、有机硅流体、合成酯、聚 α－烯烃、或它们的混合物。可使用的基于植物油的流体例子为Envirotemp® FR3™ 流体 (Cooper Industries，Inc.) 和BIOTEMP®能够生物降解的介电绝缘流体 (ABB)。术语“海藻油”是指类脂组分，包括由微藻细胞如小球藻、拟小球藻、杜氏藻等产生的三酰基甘油，如公布的专利申请

US2010/0303957 中所公开的。可使用的高着火点烃油的例子是R-Temp®烃油 (Cooper Industries, Inc.)。合成酯的例子包括多元醇酯,其包含链长小于约 10 个碳原子的脂肪酸结构部分。可使用的可商购获得的合成酯包括以商品名Midel® 7131(The Micanite and Insulators Co.,Manchester UK)、REOLEC® 138 流体 (FMC,Manchester,UK)、以及 ENVIROTEMP200 不燃液 (Cooper Power Fluid Systems) 销售的那些。

[0063] 介电流体可包含其它可用的添加剂,例如氧化抑制剂、金属减活化剂(尤其是铜减活化剂)、腐蚀抑制剂、阻燃剂、热稳定剂、粘度改性剂、倾点下降剂、消泡剂、酸-碱指示剂和染料,前提条件是所述添加剂可溶于所述组合物中,在高温下是热稳定的,并且不会不利地影响介电流体的电性能。在一个实施例中,所述介电流体还包含至少一种添加剂,所述添加剂选自氧化抑制剂、腐蚀抑制剂、金属减活化剂和倾点下降剂。

[0064] 在有用和高效的介电流体的特性中,所期望的是高电介质击穿电压、低耗散因数、高比热、高热导率、低膨胀系数、低粘度、粘度对温度的低敏感性、低倾点温度、低挥发性、高闪点和低含水量。本发明的介电流体具有这些所期望的性能中的多种性能以及良好的氧化稳定性。氧化稳定性涉及介电流体中的不饱和度,并且可通过例如使用测定油稳定性指数的标准方法测定。用于制备本发明多元醇酯的大豆油的高油酸含量有助于向所公开的介电流体提供良好的氧化稳定性。此外,本文公开的介电流体预计是能够生物降解的,因为它们衍生自易于生物降解的植物油。已发现,包含衍生自粗制 HOS 油之脂肪酸的 TMP 酯混合物的介电流体满足根据 OECD 指导 301B 在 28 天 CO_2 演化测试条件下“易于生物降解”的标准。公布的加拿大专利申请 CA2594765 公开了三羟甲基丙烷三油酸酯 72%的可生物降解性 (28 天 BOD/COD)。

[0065] 本文所公开的介电流体适用于需要电绝缘流体具有本文所公开的流体性质的任何应用中,如液体填充的电力变压器、配电变压器、牵引变压器、反应器、以及它们的附属设备如开关和抽头变换器,其全部都是流体填充的。流体和固体绝缘材料的组合如牛皮纸、牛皮纸板、芳族聚酰胺纸、棉纸、芳族聚酰胺板、或复合材料(即玻璃纤维/环氧树脂、尼龙、聚酯),为电气装置提供电绝缘性。此外,所述流体起到热传递介质的作用以帮助冷却电气装置设备。在一个实施例中,包含本文所公开介电流体的电气装置为电变压器、电容器、流体填充的传输线、电力缆线、电感器、或高电压开关。

[0066] 在一个实施例中,介电材料用至少 10 重量%的介电流体浸渍,其中所述介电材料包括纤维素纸材、合成纸材、或非织造纤维网;并且所述介电流体包括纤维素纸材、合成纸材、或非织造纤维网;并且所述介电流体包含含有多元醇酯的混合物,所述多元醇酯衍生自以下物质的反应:a) 多元醇,包括季戊四醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇、或它们的组合;和 b) 衍生自包含脂肪酸结构部分的高油酸大豆油的脂肪酸酯的混合物,其中所述高油酸大豆油具有 i) 大于所述油中脂肪酸结构部分的 65%的 C18 : 1 含量;和 ii) 小于所述油中脂肪酸结构部分的 20%的组合 C18 : 2 和 C18 : 3 含量。所述介电材料可用至少约 5 重量%,或至少约 10 重量%,或至少约 15 重量%,或至少约 20 重量%的介电流体浸渍。所述介电材料可用介电流体浸渍,使得它被所述介电流体饱和。如本文所用,术语“合成纸材”是指任何非纤维素纸材或压呢纸材,例如基于芳族聚酰胺的纸材。

[0067] 本文公开的介电流体提供包含链长小于约 10 个碳原子的脂肪酸结构部分的矿物

油和石油基合成酯的新型替代物 - 衍生自可再生原料高油酸大豆油的替代物，并且具有所期望的性能，包括高着火点和低倾点。它们还提供比植物油基流体优异的低温性能。在一个实施例中，包含多元醇酯混合物的介电流体具有大于约 280℃的闪点。在一个实施例中，所述介电流体具有大于约 310℃的闪点。在一个实施例中，所述介电流体具有大于约 320℃的闪点。在一个实施例中，所述介电流体具有小于约 -10℃的倾点。在一个实施例中，所述介电流体具有小于约 -30℃的倾点。在一个实施例中，所述介电流体具有大于约 280℃的闪点，和小于约 -10℃的倾点。在一个实施例中，所述介电流体具有大于约 325℃的着火点。在一个实施例中，所述介电流体具有大于约 370℃的着火点。在一个实施例中，所述介电流体具有大于约 325℃的着火点，和小于约 -10℃的倾点。在一个实施例中，所述介电流体具有大于约 325℃的着火点，和小于约 -30℃的倾点。在一个实施例中，所述介电流体具有在 40℃下小于约 45cST 并且在 100℃下小于约 14cST 的粘度。在一个实施例中，所述介电流体具有在 40℃下小于约 25cST 并且在 100℃下小于约 10cST 的粘度。在一个实施例中，所述介电流体具有在 25℃下小于约 0.15％并且在 100℃下小于约 5％的功率因数。在一个实施例中，所述介电流体具有在 25℃下小于约 0.03％并且在 100℃下小于约 3％的功率因数。在一个实施例中，当在 25℃下横跨 1mm 间隙测量时，所述介电流体具有大于约 35KV 的电介质击穿电压。在一个实施例中，所述介电流体在 110℃下具有至少约 8 小时的油稳定性指数。在一个实施例中，所述介电流体在 110℃下具有至少约 14 小时的油稳定性指数。在一个实施例中，所述介电流体在 110℃下具有至少约 25 小时的油稳定性指数。

[0068] 本文还公开了使用电气装置的方法，所述方法包括在所述电气装置中使用介电流体，所述介电流体包含含有多元醇酯的混合物，所述多元醇酯衍生自以下物质的反应 :a) 多元醇，包括季戊四醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇、或它们的组合，和 b) 衍生自包含脂肪酸结构部分的高油酸大豆油的脂肪酸酯的混合物，其中所述高油酸大豆油具有 i) 大于所述油中脂肪酸结构部分的 65％的 C18 ： 1 含量，和 ii) 小于所述油中脂肪酸结构部分的 20％的组合 C18 ： 2 和 C18 ： 3 含量。

[0069] 本文公开的介电流体可用于倒充填包含其它较不适宜介电流体的现有电气装置。可采用本领域已知的任何适宜方法，用包含本文所公开多元醇酯混合物的介电流体替代这些其它流体。

[0070] 实例

[0071] 本文所述的方法在以下实例中示出。从上文的讨论和这些实例中，本领域的技术人员能够确定本发明的特性，并且在不脱离其实质和范围的情况下，能对本发明进行各种变化和修改以适应不同的用途和条件。

[0072] 以下材料用于实例中。所有商购试剂均按原样使用。使用前使硅胶在约 200 托真空下，在 200℃真空炉中干燥 3 天。

[0073] 根据美国专利 5,981,781 获得经精炼、漂白和脱臭的高油酸大豆油 (RBD HOS 油)，所述高油酸大豆油包含以下脂肪酸的甘油三酯 :棕榈酸 (6.5 重量％)，硬脂酸 (4.15 重量％)，油酸 (73.9 重量％)，亚油酸 (8.77 重量％)，和亚麻酸 (2.94 重量％)。根据美国专利 5,981,781 获得粗制高油酸大豆油 (HOS 油)，所述高油酸大豆包含棕榈酸 (6.5 重量％)，硬脂酸 (4.1 重量％)，油酸 (74.8 重量％)，亚油酸 (7.6 重量％)，和亚麻酸 (2.8 重量％)。从 Target 商店购得商品市场 Pantry™ 品牌大豆油，所述大豆油包含以下脂肪酸的甘油三

酯：棕榈酸（10.3 重量％），硬脂酸（4.6 重量％），油酸（22.7 重量％），亚油酸（53.5 重量％），和亚麻酸（7.2 重量％）。

[0074] 甲醇（99.8％）、碳酸钠（99.5％）、氢氧化钾（＞85％）、己烷（99.9％）、硅胶 60 和碳酸钾（99.9％）得自 EMD Chemicals Inc.(Gibbstown,NJ)。新戊二醇（99％）、三羟甲基丙烷（97％）和季戊四醇（98％）得自 Aldrich Company(Milwaukee,WI)。

[0075] 使用以下缩写：“GC”为气相色谱，“C”为摄氏度，“mm”为毫米，“mL”为毫升，“L”为升，“min”为分钟，“cm”为厘米，“g”为克，“mg”为毫克，“h”为小时，“temp”或“T”为温度，“Comp.Ex.”为比较例，“ID”为内径，“NPG”为新戊二醇，“TMP”为三羟甲基丙烷，并且“PE”为季戊四醇。ASTM 代表提供材料评定标准方案的美国材料与试验协会。“AOCS”代表提供材料评定标准方案的美国石油化学家学会。“OECD”代表经济合作与发展组织。

[0076] 使用具有长 30m、直径 320μm、膜厚 0.30μm 的 Omegawax™320 柱的 Agilent6890 系列 GC，分析甲酯。烘箱升温：初始温度 160℃，保持 5 分钟，然后以 2℃/min 速率升至 220℃，并且保持 10 分钟，接着以 20℃/min 速率升至 240℃，并且保持 5 分钟。载气为氦气。注射孔 250℃，压力 11.55psi；分流比 50 ：1，分流流量：77.8mL/min；总流量：82.3mL/min。初始流量 1.6mL/min，压力 11.56psi。所用火焰离子化检测器设为 270℃，氢气流量 35mL/min；空气流量 400mL/min；恒定型柱 + 尾吹；混合流 32.0，尾吹气为氦气。. 使用得自 Nu-Chek Prep, INC.(Elysian, MN) 的参照标准 GLC-461(32 种不同甲酯 C4 ：0 至 C24 ：1 的混合物），标示甲酯的保留时间。

[0077] 根据以下测试方法评定多元醇酯混合物的性能：

[0078] 表 1：测试的性能和所用的测试方法

[0079]

性能	测试方法
闪点	ASTM D-92
着火点	ASTM D-92
倾点	ASTM D-97
油中水分	ASTM D-1533
酸值	ASTM D-974
电介质击穿电压	ASTM D-1816
功率因数	ASTM D-924
电阻率	ASTM D-1169
粘度	ASTM D-445，或使用具有 28mm DIN 同心圆柱几何体的 TR 2000 旋转流变仪获得
油稳定性指数	AOCS Cd 12b-92（1997）

[0080] 实例 1

[0081] 包含 RBD HOS 油脂肪酸结构部分的甲酯混合物的制备

[0082] 向配备置顶式搅拌器、冷凝器和氮封的 2L 烧瓶中加入 RBD HOS 油（1007g）、甲醇（249g）和碳酸钠（2g）。将反应混合物加热回流 6.5 小时（最终温度为约 76℃），同时以 360rpm 速率搅拌。冷却至室温后，将反应混合物转移至分液漏斗，并且使其室温下搅拌过夜。移除所得的包含甘油的底层（170g）。将顶层在 60℃下减压（1 托）蒸馏 40 分钟，以移除剩余的甲醇（56.7g）。在分液漏斗中移除额外的甘油层（～ 1g）后，获得剩余物形式的

甲酯混合物 (1006g)。GC 分析表明，它包含棕榈酸甲酯 (6.4 重量％)、硬脂酸甲酯 (4.0 重量％)、油酸甲酯 (73.6 重量％)、亚油酸甲酯 (8.6 重量％) 和亚麻酸甲酯 (2.7 重量％)。

[0083] 实例 2

[0084] 包含粗制 HOS 油脂肪酸结构部分的甲酯混合物的制备

[0085] 通过用氮气吹扫过夜，干燥 20 升带夹套的Pyrex®反应器，所述反应器配备机械搅拌、回流冷凝器、内部热电偶、氮气入口和排液器。向反应器中加入粗制 HOS 油 (12.0kg)、甲醇 (3.0kg) 和碳酸钾 (45g)。将混合物在氮气下加热回流 3 小时。使反应混合物冷却至 25℃。经由排液器移除包含甘油的底层 (1.9kg)。向包含顶层的反应器中加入甲醇 (400g) 和碳酸钾 (2.0g)。将混合物加热回流 2 小时。冷却至室温后，将顶层反应混合物转移至 22 升 RB 烧瓶中。在 50℃下真空 (200 至 5 托) 蒸馏出剩余的甲醇，获得 11.48kg 粗制甲酯的混合物。GC 分析表明，它包含棕榈酸甲酯 (6.5 重量％)、硬脂酸甲酯 (3.9 重量％)、油酸甲酯 (76.1 重量％)、亚油酸甲酯 (7.0 重量％) 和亚麻酸甲酯 (2.8 重量％)。

[0086] 实例 3

[0087] 由包含 RBD HOS 油脂肪酸结构部分的甲酯混合物制备 NPG 酯混合物

[0088] 将得自实例 1 的包含 RBD HOS 油脂肪酸结构部分的甲酯混合物 (917g)、KOH(2.0g) 和新戊二醇 (139g) 在 2 托真空和 40-50℃下加热 3 小时，然后在 50-100℃下加热 1 小时，接着在 100-160℃下加热 3 小时。在加热期间，温度逐渐升高，同时沸腾减缓。反应期间在液氮冷阱中共回收约 86.2g MeOH。30 毫托和至多 210℃下蒸馏反应混合物，回收馏出液形式的未反应的甲酯 (95g)。将蒸馏残余物离心，并且使所得液体通过硅胶柱 [2″ (OD)×4″]，获得产物 NPG 酯混合物 (732.6g)。用己烷 (2×150mL) 萃取得自离心机的固体。用组合的己烷萃取液和附加的己烷 (300mL) 洗涤硅胶柱。将组合的己烷洗液真空浓缩和干燥，获得额外量的产物 NPG 酯 (93.5g)。产物 ^{1}H NMR 分析证实其本体，为包含新戊二醇和 RBD HOS 油脂肪酸结构部分的酯混合物。发现所述组合物包含 1％ NPG 单酯，97％ NPG 二酯，和 2％甘油三酯 (HOS 油)。

[0089] 实例 4

[0090] 由包含粗制 HOS 油脂肪酸结构部分的甲酯混合物制备 NPG 酯混合物

[0091] 将得自实例 2 的包含粗制 HOS 油脂肪酸结构部分的甲酯混合物 (1196g)、KOH(2.38g) 和新戊二醇 (178g) 在 30-5 托真空和 50-205℃下加热 14 小时。通过在约 15 毫托下减压蒸馏，回收未反应的甲酯 (163g)。将蒸馏残余物离心，并且使所得液体通过硅胶柱 (22g 硅胶)，在 110℃和 20 毫托真空下干燥 1 小时后获得产物 NPG 酯混合物 (910g)。用己烷 (2×150mL) 萃取得自离心机的固体。用组合的己烷萃取液和附加的己烷 (300mL) 洗涤硅胶柱。将组合的己烷洗液真空浓缩和干燥，获得额外量的产物 NPG 酯 (170g)。^{产物}^{1}H NMR 分析证实其本体，为包含新戊二醇和粗制 HOS 油脂肪酸结构部分的酯混合物。发现所述组合物包含 2％ NPG 单酯，93％ NPG 二酯，和 5％甘油三酯 (HOS 油)。

[0092] 通过采用表 1 中所列方法测定其电和物理特性，评定使用所述产物作为介电流体的适宜性。结果在表 2 中给出。

[0093] 实例 5

[0094] 由包含 RBD HOS 油脂肪酸结构部分的甲酯混合物制备 TMP 酯混合物

[0095] 将得自实例 1 的包含 RBD HOS 油脂肪酸结构部分的甲酯混合物 (1094g)、

KOH(2.2g) 和三羟甲基丙烷 (140g) 在 10 托真空下，在 6 小时内加热至 95℃，然后在又 4.5 小时内加热至 154℃。加入额外的 KOH(0.47g)，并且将混合物在 0.8 托和 123-150℃下再加热 8 小时。在加热期间，温度逐渐升高，同时沸腾减缓。从液氮冷阱中共回收约 86.2g MeOH。45 毫托和至多 239℃下蒸馏反应混合物。回收馏出液形式的未反应的甲酯 (57.8g)。将蒸馏残余物离心，并且使所得液体通过硅胶柱 (～ 14g)，获得产物 TMP 酯混合物 (970g)。用己烷萃取得自离心机的固体。用组合的己烷萃取液和附加的己烷 (300mL) 洗涤硅胶柱。将组合的己烷洗液真空浓缩和干燥，获得额外量的 TMP 酯混合物产物 (75g)。

[0096] 将所得一部分产物 (847g) 与漂白粘土级 F-115FF(得自 BASF，8.8g) 和硅藻土 (2.2g) 混合，并且真空下 (1 托) 室温搅拌 1 小时，接着在 0.5 托和 110℃下加热 1 小时。将混合物冷却至室温并且通过 1/2″ 硅胶柱 (ID1.5″)。将收集的产物在 110℃和 0.1 托下加热 1 小时，然后对其进行评定。产物 ^{1}H NMR 分析证实其本体，为包含三羟甲基丙烷和 RBD HOS 油脂肪酸结构部分的酯混合物。发现所述组合物包含 2％的 TMP 二酯，90％的 TMP 三酯，和 8％的甘油三酯 (HOS 油)。

[0097] 通过采用表 1 中所列方法测定其电和物理特性，评定使用所述产物作为介电流体的适宜性。结果在表 2 中给出。

[0098] 实例 6

[0099] 由包含粗制 HOS 油脂肪酸结构部分的甲酯混合物制备 TMP 酯混合物

[0100] 将得自实例 2 的包含粗制 HOS 油脂肪酸结构部分的甲酯混合物 (1213g)、KOH(2.4g) 和三羟甲基丙烷 (156g) 在 10 托下，在 2 小时内加热至 103℃。然后将压力降至 15 托，并且将反应混合物在 7.5 小时内加热至 193℃。然后在 40 毫托下蒸馏反应混合物，回收馏出液形式的未反应的甲酯。将蒸馏残余物离心，并且使所得液体通过硅胶柱 (18g 硅胶) 以获得油，将所述油在 30 毫托和 110℃下进一步干燥 1 小时，获得产物 TMP 酯混合物 (962g)。用己烷萃取得自离心机的固体。用组合的己烷萃取液和附加的己烷洗涤硅胶柱。将组合的己烷洗液浓缩和干燥，获得额外量的产物 (108g)。产物 ^{1}H NMR 分析证实其本体，为包含三羟甲基丙烷和粗制 HOS 油脂肪酸结构部分的酯混合物。发现所述组合物包含 1.4％的 TMP 二酯，97.4％的 TMP 三酯，和 1.2％的甘油三酯 (HOS 油)。

[0101] 通过采用表 1 中所列方法测定其电和物理特性，评定使用所述产物作为介电流体的适宜性。结果在表 2 中给出。

[0102] 对于生物降解能力测试，由包含粗制 HOS 油脂肪酸结构部分的甲酯混合物制得另一个 TMP 酯混合物样品。与实例 6 中 TMP 酯混合物相似制备所述样品，并且由 ^{1}H NMR 分析发现其组成包括 90.2％ TMP 三酯、2％ TMP 二酯和 7.8％甘油三酯 (HOS 油)。

[0103] 根据 1992 年 7 月 17 日注时版 OECD 指导 301B，采用“易于生物降解性”的 28 天 CO_2 演化测试，评定 TMP 酯混合物的易于生物降解性。所用生物体系为得自 Elkton(Maryland，USA) 公有处理机构的二级活性淤渣。发现 TMP 酯混合物满足测试条件下“易于生物降解性”标准。测试材料达到 74％的最大生物降解度。在生物降解超过 10％的 10 天内达到大于 60％的生物降解度。

[0104] 实例 7

[0105] 由包含 RBD HOS 油脂肪酸结构部分的甲酯混合物制备 PE 酯混合物

[0106] 将得自实例 1 的包含 RBD HOS 油脂肪酸结构部分的甲酯混合物 (100.6g)、

KOH(0.2g)和季戊四醇(9.8g)在5托下,在1.5小时内加热至80℃,并且在80℃下保持1.5小时,然后在4.5小时内加热至160℃。然后在18毫托下蒸馏反应混合物,回收馏出液形式的未反应的甲酯。将蒸馏残余物离心,并且使所得液体通过短硅胶柱,获得产物PE酯混合物(60.4g)。用己烷萃取得自离心机的固体。用组合的己烷萃取液和附加的己烷洗涤硅胶柱。将组合的己烷洗液浓缩和干燥,获得额外量的PE酯混合物产物(21.6g)。产物^{1}H NMR分析证实其本体,为包含季戊四醇和RBDHOS油脂肪酸结构部分的酯混合物。发现所述组合物包含1.5% PE三酯、94% PE四酯和4.5%甘油三酯(HOS油)。

[0107] 实例8

[0108] 由包含粗制HOS油脂肪酸结构部分的甲酯混合物制备PE酯混合物

[0109] 将得自实例2的包含粗制HOS油脂肪酸结构部分的甲酯混合物(1190g)、KOH(2.41g)和季戊四醇(116g)在1-100托和80-205℃下加热65小时。加入更多的KOH(1.3g),然后将反应混合物在5托和200-220℃下进一步加热34小时。1托真空和235-330℃罐温下蒸馏移除过量的甲酯。将蒸馏残余物离心,并且使所得液体通过硅胶柱(14g),然后在110℃和0.1托真空下干燥1小时,获得产物PE酯混合物(930g)。产物^{1}HNMR分析证实其本体,为包含季戊四醇和粗制HOS油脂肪酸结构部分的酯混合物。发现所述组合物包含4% PE三酯、90% PE四酯和6%甘油三酯(HOS油)。

[0110] 通过采用表1中所列方法测定其电和物理特性,评定使用所述产物作为介电流体的适宜性。结果在表2中给出。

[0111] 比较例A

[0112] 包含商品大豆油脂肪酸结构部分的甲酯混合物的制备

[0113] 向配备置顶式搅拌器、冷凝器和氮封的2L烧瓶中加入Market Pantry™牌大豆油(1009g)、甲醇(250g)和碳酸钾(3.1g)。将反应混合物加热回流3.5小时。移除包含甘油的所得底层,并且加入更多的甲醇(50g)和碳酸钾(0.2g)。将反应混合物再回流3.5小时。在反应混合物冷却至室温后,25℃下真空蒸馏1小时,移除多余的甲醇。使产物层过滤通过二氧化硅薄层,获得包含商品大豆油脂肪酸结构部分的甲酯混合物(968g)。

[0114] 比较例B

[0115] 由包含商品大豆油脂肪酸结构部分的甲酯混合物制备TMP酯混合物

[0116] 将得自比较例A的包含商品大豆油脂肪酸结构部分的甲酯混合物(968g)、三羟甲基丙烷(97.9g)和甲醇钠(1.8g)在5托真空下,1小时内加热至68℃。然后在6小时内使反应温度缓慢升至185℃。通过在225℃罐温下真空(～20毫托)蒸馏,移除多余的甲酯。将蒸馏残余物离心,并且使所得液体通过硅胶柱(14g),然后在110℃和0.1托真空下干燥1小时,获得产物TMP酯混合物(597g)。产物^{1}H NMR分析证实其本体,为包含三羟甲基丙烷和商品大豆油脂肪酸结构部分的酯混合物。

[0117] 通过采用表1中所列方法测定其电和物理特性,评定使用所述产物作为介电流体的适宜性。结果在表2中给出。

[0118] 采用表1中所列方法评定实例4、实例5、实例6、实例8和比较例B中获得的多元醇酯混合物。还采用相同的方法评定Envirotemp® FR3™流体样品(Cooper Industries, Inc.)和Midel® 7131样品(The Micanite and Insulators Co., Manchester UK),

Envirotemp® FR3™流体样品为由商品大豆油配制的植物油基流体，Midel® 7131样品为直链和支链C_5-C_{10}脂肪酸与季戊四醇的混合酯形式的合成酯组合物。数据示于表2中。

[0119] 表2：介电流体所测性能总结

[0120]

测定的性能	Envirotemp® FR3™	Midel® 7131	实例4	实例5	实例6	实例8	Comp. Ex. B
闪点（℃）	328	263	288	318	324	338	320
着火点（℃）	352	306	330	374	378	378	382
倾点（℃）	-20	-50	-14	-38	-38	-14	-41
H_2O（ppm）	281	77	43	25	23	19	18
功率因数（%）25℃	0.164	0.023	0.132	0.022	0.023	0.149	2.02
功率因数（%）100℃	3.01	0.75	4.8	0.9	0.81	2.98	19.6
电介质击穿电压（KV）（1mm间隙@25℃）	30	43	36	45	39	48	未测
电阻率（E12 ohm-cm）	5.65	0.231	10.9	6.02	4.64	12.4	1.59
酸值（mg KOH/g）	0.037	0.03	0.165	0.015	0.007	0.516	0.022
粘度（cST）40℃	34	28*	24	41.8*	41.8*	23.6	36
粘度（cST）100℃	8	5*	6	9*	9*	13.6	8.4
OSI（110℃下小时数）	9.7	>100	28.2	14	8.5	26	1.4

[0121] *由TR2000旋转流变仪测定

[0122] 表2中数据示出，实例中的多元醇酯混合物具有适用作介电流体的性能。实例流体的闪点和着火点相应高，并且显著高于合成酯组合物Midel® 7131的那些。它们还具有显著低于Midel® 7131和植物油基Envirotemp® FR3™的含水量。与比较例B的多元醇酯（衍生自三羟甲基丙烷与具有源自商品大豆油的脂肪酸结构部分的甲酯混合物的反应）相比，在25℃下测定时和在100℃下测定时，实例5中类似的多元醇酯（衍生自三羟甲基丙烷与具有源自高油酸大豆油的脂肪酸结构部分的甲酯混合物的反应）在功率因数方面均显示出更好的电性能。比较例B中流体的极高功率因数将妨碍其用作介电流体。相比之下，实例5中流体的特性显示，它适用作介电流体。在反映氧化稳定性的OSI值方面，Envirotemp® FR3™和Midel® 7131流体均包含添加的抗氧化剂。更有意义的比较介于实例4至8与比较例B的介电流体之间，因为这些材料不包含添加的抗氧化剂。实例4至8中的流体表现出比比较例B显著更长的诱导期，反映由更高不饱和部分含量提供的更大的氧化稳定性。