



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 697 26 427 T2 2004.09.09

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 912 981 B1

(51) Int Cl.⁷: H01B 3/20

(21) Deutsches Aktenzeichen: 697 26 427.0

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US97/10045

(96) Europäisches Aktenzeichen: 97 932 163.5

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 97/049100

(86) PCT-Anmeldetag: 11.06.1997

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 24.12.1997

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 06.05.1999

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 26.11.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 09.09.2004

(30) Unionspriorität:

665721 18.06.1996 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,
LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

ABB Inc., Raleigh, N.C., US

(72) Erfinder:

OOMMEN, V., Thottathil, Raleigh, US;
CLAIBORNE, Clair, C., Sharon, US

(74) Vertreter:

Patentanwälte Dr. Sturies Eichler Füssel, 42289
Wuppertal

(54) Bezeichnung: Triglyceridzusammensetzung

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf eine Zusammensetzung mit einem hohen Gehalt an Ölsäure, die als eine elektrische Isolierflüssigkeit geeignet ist, auf elektrische Isolierflüssigkeitszusammensetzungen und elektrische Vorrichtungen, welche dieselbe enthalten. Zusammensetzungen mit einem hohen Gehalt an Ölsäure der vorliegenden Erfindung haben elektrische Eigenschaften, welche diese gut geeignet als Isolierflüssigkeiten in elektrischen Komponenten machen.

[0002] Die Elektroindustrie benutzt eine Vielzahl von Isolierflüssigkeiten, welche leicht erhältlich und kostengünstig sind. Beispiele hierfür sind Mineralöl, Silikonflüssigkeit und synthetische Kohlenwasserstofföle, die in Transformatoren, Starkstromkabeln und Kondensatoren verwandt werden. Beispiele von solchen Flüssigkeiten beinhalten solche, die in der US-4,082,886, veröffentlicht am 04.04.1978 von Link, US-4,206,066, veröffentlicht am 03.06.1980 von Beinhart, US-4,621,302, veröffentlicht am 04.11.1986 von Sato et al., US-5,017,733, veröffentlicht am 23.05.1991 von Sato et al., US-5,250,750, veröffentlicht am 05.10.1993 von Shubkin et al. und US-5,336,847, veröffentlicht am 09.08.1994 von Nakagami, beschrieben sind.

[0003] Viele dieser Flüssigkeiten gelten als nicht biologisch abbaubar innerhalb eines vernünftigen Zeitraums. Manche haben elektrische Eigenschaften, welche diese weniger optimal machen. In den letzten Jahren wurden Aufsichtsbehörden zunehmend beunruhigt durch Ölleckagen, welche das Erdreich und andere Bereiche kontaminieren können. Ein biologisch abbaubares Öl kann für elektrische Vorrichtungen wie zum Beispiel Transformatoren, die in bewohnten Gebieten und Einkaufszentren verwandt werden, erwünscht sein.

[0004] Pflanzenöle sind vollständig biologisch abbaubar, die aktuell im Markt erhältlichen Öle sind aber nicht von elektrischer Eignung. Einige wenige Pflanzenöle wie zum Beispiel Rapsöl und Rizinusöl sind in begrenzten Mengen, meist in Kondensatoren, verwandt worden, wobei diese aber nicht Ölsäureester sind.

[0005] Es besteht ein Bedarf für eine vollständig biologisch abbaubare elektrische Flüssigkeit. Es besteht ein Bedarf für elektrische Vorrichtungen, welche solch ein Öl enthalten. Es besteht ein Bedarf für ein Verfahren zur Veredelung von Pflanzenöl zu elektrischer Eignung.

[0006] Die vorliegende Erfindung ist in ihren breitesten wie auch in ihren bevorzugten, eingeschränkten Ausführungsformen in den Ansprüchen definiert, auf die nun Bezug genommen wird.

[0007] Die vorliegende Erfindung kann Triglyceridzusammensetzungen mit einem hohen Gehalt an Ölsäure bereit stellen, die Fettsäurekomponenten von mindestens 75% Ölsäure, weniger als 10% zweifach ungesättigte Fettsäurekomponente; weniger als 3% dreifach ungesättigte Fettsäurekomponente; und weniger als 8% gesättigte Fettsäurekomponente enthält, und wobei die Zusammensetzung weiterhin durch die folgende Eigenschaften gekennzeichnet ist: Eine dielektrische Durchschlagsfestigkeit von mindestens 35 kV/2,5 mm Lücke, einen Verlustfaktor von weniger als 0,05% bei 25°C, eine Acidität gleich oder weniger als 0,05 mg KOH/g, eine elektrische Leitfähigkeit von weniger als 1 pS/m bei 25°C, ein Flammpunkt von mindestens 250°C und ein Stockpunkt von mindestens -15°C.

[0008] Die vorliegende Erfindung kann ebenso eine elektrische Isolierflüssigkeit bereitstellen, die mindestens 75% einer Triglyceridzusammensetzung mit einem hohen Gehalt an Ölsäure umfaßt, die Fettsäurekomponenten von mindestens 75% Ölsäure, weniger als 10% zweifach ungesättigte Fettsäurekomponente; weniger als 3% dreifach ungesättigte Fettsäurekomponente und weniger als 8% gesättigte Fettsäurekomponente umfaßt und wobei die Zusammensetzung weiterhin durch die folgenden Eigenschaften gekennzeichnet ist: Eine dielektrische Durchschlagsfestigkeit von mindestens 35 kV/2,5 mm Lücke, ein Verlustfaktor von weniger als 0,05% bei 25°C, eine Acidität gleich oder weniger als 0,05 mg KOH/g, eine elektrische Leitfähigkeit von weniger als 1 pS/m bei 25°C, ein Flammpunkt von mindestens 250°C und ein Stockpunkt von mindestens -15°C und ein oder mehrere Additive, ausgewählt aus einer Gruppe von einem Antioxidantzusatz, ein den Stockpunkt senkender Zusatz und ein Kupferdeaktivator.

[0009] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf elektrische Vorrichtungen, die eine elektrische Isolierflüssigkeit enthalten.

[0010] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von einer elektrischen Isolierflüssigkeit, um eine Isolation in elektrischen Vorrichtungen bereit zu stellen.

[0011] Die vorliegende Erfindung stellt eine neuartige Anwendung für ölsaurereiche Pflanzenöle als elektrische Isolierflüssigkeiten bereit. Pflanzenöle weisen normalerweise einen hohen Prozentsatz von Triglyceriden von gesättigten und ungesättigten organischen Säuren auf. Wenn die Säure eine gesättigte Säure ist, ist das Triglycerid entweder halbfest oder eine Flüssigkeit mit hohem Gefrierpunkt. Ungeättigte Säuren ergeben Öle mit niedrigen Gefrierpunkten. Einfach ungesättigte Säuren sind gegenüber zweifach ungesättigten und dreifach ungesättigten Säuren bevorzugt, weil letztere zum schnellen Trocknen an der Luft aufgrund von einer Quervernetzung mit Sauerstoff neigen. Eine Erhöhung der Menge an zweifach ungesättigten und dreifach ungesättigten Säuren macht das Öl durch Oxidation leichter angreifbar; Erhöhung der gesättigten erhöht den Stockpunkt. Je höher der einfach gesättigte Anteil, desto besser ist das Öl als eine elektrische Flüssigkeit.

[0012] Ölsäure ist eine einfache ungesättigte Säure, die als Triglyceridester in vielen natürlichen Ölen, wie auch Sonnenblumen-, Oliven- und Distelöl in relativ hohen Verhältnissen über 60% gefunden wird. Ein hoher

Ölsäureanteil ist üblicherweise über 75% des Gesamtsäureanteils. Ein Ölsäureanteil von über 80% ist durch genetische Manipulation und Züchtung erreicht worden. Zwei Öle, die gegenwärtig in den Vereinigten Staaten mit hohem Ölsäureanteil und wenig Gesättigten erhältlich sind, sind Sonnenblumenöl und Canolaöl. Diese Öle sind von besonderem Wert bei Herstellung hochwertiger Schmieröle, wurden aber nicht in der Produktion von elektrischen Isolierflüssigkeiten verwandt.

[0013] Ölsäurereiche Öle können von Pflanzensamen, wie der Sonnenblume und Canola abgeleitet werden, welche genetisch modifiziert wurden, um einen hohen Ölsäureanteil zu erhalten. Die reinen Öle sind Triglyceride von üblichen Fettsäuren mit einer Kohlenstoffkette im Bereich von 16 bis 22 Kohlenstoffatomen. Wenn die Kohlenstoffkette keine Doppelbindungen aufweist, handelt es sich um ein gesättigtes Öl und wird mit Cn: 0 bezeichnet, wobei n die Anzahl der Kohlenstoffatome ist. Ketten mit einer Doppelbindung sind einfach ungesättigt und werden mit Cn: 1 bezeichnet; mit zwei Doppelbindungen werden sie mit Cn: 2 und mit drei Doppelbindungen Cn: 3 bezeichnet. Ölsäure ist eine C18: 1 Säure während Erucasäure eine C22: 1 Säure ist. Die Säuren liegen im kombinierten Status als Triglyceride vor und werden separiert in die Säure und Glycerinkomponenten, wenn die Öle hydrolysiert sind. Ölsäurereiche Öle enthalten mehr als 75% Ölsäure (im kombinierten Status mit Glycerin) während der Rest hauptsächlich aus C18: 0, C18: 2 und C18: 3 Säuren (ebenso im kombinierten Zustand mit Glycerin) zusammengesetzt ist. Diese Säuren sind bekannt als Stearin-, Linol- und Linolensäure. Öle mit einem höheren Prozentgehalt an doppelt und dreifach ungesättigten Molekülen sind ungeeignet für eine elektrische Anwendung, weil sie mit Luft reagieren und Oxidationsprodukte bilden. Einfach ungesättigte Öle wie auch Ölsäureester können ebenso mit Sauerstoff reagieren, dies meist jedoch langsamer und können mit Oxidationsinhibitoren stabilisiert werden.

[0014] Ein typisches 85% ölsäurereiches Öl weist die folgende ungefähre Zusammensetzung auf:

Gesättigte:	3–5%
einfach Un gesättigte:	84–85%
zweifach Un gesättigte:	3–7%
dreifach Un gesättigte:	1–3%

[0015] Während die vorliegende Erfindung die Verwendung von Pflanzenölen bereitstellt, kann die Erfindung auch synthetisches Öl verwenden, welches dieselben Zusammensetzungseigenschaften der von Pflanzen isolierten Öle aufweist. Während pflanzliches Material für nahezu alle Anwendungen geeignet ist, kann synthetisches Material eine wünschenswerte Alternative in einigen Anwendungen bereitstellen.

[0016] Gemäß der vorliegenden Erfindung können Öle mit einem hohen Gehalt an Ölsäure als Ausgangsmaterialien für die Produktion einer Öl zusammensetzung verwandt werden, welche geeignete physikalische Eigenschaften für elektrische Isolierflüssigkeiten aufweist. Die vorliegende Erfindung stellt die verarbeiteten Zusammensetzungen, die spezifische strukturelle und physikalische Charakteristika und Eigenschaften aufweisen, Verfahren zum Herstellen solcher Zusammensetzung, elektrische Isolierflüssigkeiten, welche die Zusammensetzung enthalten, elektrische Vorrichtungen, welche die elektrischen Isolierflüssigkeiten umfassen und Verfahren zum Isolieren elektrischer Vorrichtungen bei Verwendung solcher Flüssigkeiten bereit.

[0017] Die vorliegende Erfindung stellt eine Triglyceridzusammensetzung mit einem hohen Gehalt an Ölsäure bereit, die als eine elektrische Isolierflüssigkeit und insbesondere als eine Komponente einer elektrischen Isolierflüssigkeit geeignet ist. Eine Triglyceridzusammensetzung ist ein mit drei Fettsäuremolekülen verbundenes Glycerintrückrat. Die Triglyceridzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen Fettsäurekomponenten mit mindestens 75% Ölsäure. Die verbliebenen Fettsäurekomponenten beinhalten weniger als 10% zweifach ungesättigte Fettsäurekomponente, weniger als 3% dreifach ungesättigte Fettsäurekomponente und weniger als 8% gesättigte Fettsäurekomponente.

[0018] Die Triglyceridzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen bevorzugterweise Fettsäurekomponenten von mindestens 80% Ölsäure. Die Triglyceridzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen noch bevorzugterweise Fettsäurekomponenten mit mindestens 85% Ölsäure. Die Triglyceridzusammensetzung einiger Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen Fettsäurekomponenten von 90% Ölsäure. Einige Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen Triglyceridzusammensetzungen, die Fettsäurekomponenten von mehr als 90% Ölsäure umfassen. Zweifach ungesättigte, dreifach ungesättigte und gesättigte Fettsäurekomponenten im vorliegenden Triglycerid sind vorzugsweise C16–C22. Es ist bevorzugt, daß 80% oder mehr der verbliebenen Fettsäurekomponenten C18 zweifach ungesättigte, dreifach ungesättigte und gesättigte Fettsäuren, das heißt Linol-, Linolen- und entsprechend Stearinsäuren sind. Die zweifach ungesättigten, dreifach ungesättigten und gesättigten Fettsäurekomponenten des Triglycerids umfassen in einigen Ausführungsformen mindestens 75% Ölsäure, weniger als 3% Linolsäure, weniger als 4% Stearinsäure und weniger als 4% Palmetinsäure (gesättigte C16).

[0019] Die Triglyceridzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind von elektrischer Eignung. Dies meint, sie weisen spezifische physikalische Eigenschaften auf, welche diese insbesondere geeignet für die Verwendung als eine elektrische Isolierflüssigkeit machen. Die dielektrische Durchschlagsfestigkeit von einer

Triglyceridzusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist mindestens 35 kV/2,5 mm Lücke, der Verlustfaktor ist kleiner als 0,05% bei 25°C, die Acidität ist gleich oder kleiner als 0,05 mg KOH/g, die elektrische Leitfähigkeit ist kleiner als 1 pS/m bei 25°C, der Flammpunkt ist mindestens 250°C und der Stockpunkt ist mindestens -15°C.

[0020] Die dielektrische Durchschlagsfestigkeit, der Verlustfaktor, die Acidität, die elektrische Leitfähigkeit, Flammpunkt und Stockpunkt sind jeweils unter Verwendung der publizierten Standards, festgelegt im Jahrbuch der ASTM-Standards (Band 5 und 10), veröffentlicht durch die amerikanische Gesellschaft für Materialienprüfung (ASTM), 100 Barr Harbor Drive West Conshohocken PA 19428, gemessen worden. Die dielektrische Durchschlagsfestigkeit ist unter Verwendung des ASTM-Testverfahrens D 877 bestimmt worden. Der Verlustfaktor ist unter Verwendung des ASTM-Testverfahrens D 924 bestimmt worden. Die Acidität ist unter Verwendung des ASTM-Testverfahrens D 974 bestimmt worden. Die elektrische Leitfähigkeit ist unter Verwendung des ASTM-Testverfahrens D 2624 bestimmt worden. Der Flammpunkt ist unter Verwendung des ASTM-Testverfahrens D 92 bestimmt worden. Der Stockpunkt ist unter Verwendung des ASTM-Testverfahrens D 97 bestimmt worden.

[0021] Die dielektrische Durchschlagsfestigkeit ist bestimmt worden durch Einfüllen von 100 bis 150 ml Ölprobe in eine Testzelle und Anlegen einer Spannung zwischen Testelektroden, die durch eine spezifizierte Lücke voneinander separiert sind. Eine Durchbruchsspannung wurde notiert. Der Test wurde bevorzugt fünfmal durchgeführt und eine durchschnittliche Spannung wurde berechnet. Die elektrische Durchschlagsfestigkeit von einer Triglyceridzusammensetzung der vorliegender Erfindung ist mindestens 35 kV/2,5 mm Lücke. In einigen bevorzugten Ausführungsformen beträgt die dielektrische Durchschlagsfestigkeit 40 kV/2,5 mm Lücke.

[0022] Der Verlustfaktor ist ein Maß für den Spannungsverlust aufgrund von leitenden Spezies und wird getestet durch Messung der Kapazität von Flüssigkeiten in einer Testzelle unter Verwendung einer Kapazitätsmeßbrücke. Der Verlustfaktor von einer Triglyceridzusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist kleiner als 0,05% bei 25°C. In einigen bevorzugten Ausführungsformen ist der Verlustfaktor kleiner als 0,02%. In einigen bevorzugten Ausführungsformen ist er kleiner als 0,01%.

[0023] Die Acidität wird bestimmt durch die Titration eines bekannten Volumens des Öls mit einer alkoholischen KOH-Lösung auf einen Neutralisationspunkt. Die Masse des Öls in Gramm pro Milligramm KOH wird angegeben, um als eine Säurezahl oder eine Neutralisationszahl vertauschbar zu sein. Die Acidität einer Triglyceridzusammensetzung der Erfindung ist weniger als 0,03 mg KOH/g. In einigen bevorzugten Ausführungsformen ist sie kleiner als 0,02 mg KOH/g.

[0024] Die elektrische Leitfähigkeit wird gemessen unter Verwendung eines Leitfähigkeitsmessgeräts wie beispielsweise einem Emcee-Meters. Die elektrische Leitfähigkeit einer Triglyceridzusammensetzung der Erfindung ist kleiner als 1 pS/m bei 25°C. In einigen bevorzugten Ausführungsformen ist sie kleiner als 0,25 pS/m.

[0025] Der Flammpunkt wird bestimmt durch Einbringen einer Ölprobe in einen Flammpunkttester und Bestimmung einer Temperatur, bei welcher das Öl zündet. Der Flammpunkt einer Triglyceridzusammensetzung der Erfindung ist mindestens 250°C. In einigen bevorzugten Ausführungsformen ist der Flammpunkt mindestens 300°C.

[0026] Der Stockpunkt wird bestimmt durch Kühlen einer Ölprobe mit Trockeneis/Aceton und Bestimmen der Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit ein Halbfestes wird. Der Stockpunkt einer Triglyceridzusammensetzung der Erfindung ist nicht größer als -15°C. In einigen bevorzugten Ausführungsformen ist er nicht größer als -20°C. In einigen bevorzugten Ausführungsformen ist er nicht größer als -40°C.

[0027] In einigen bevorzugten Ausführungsformen ist die Triglyceridzusammensetzung der Erfindung gekennzeichnet durch die Eigenschaften einer dielektrischen Durchschlagsfestigkeit von mindestens 40 kV/2,5 mm Lücke, eines Verlustfaktors von weniger als 0,02% bei 25°C, einer Acidität von weniger als 0,02 mg KOH/g, einer elektrischen Leitfähigkeit von weniger als 0,25 pS/m bei 25°C, eines Flammpunktes von mindestens 300°C und eines Stockpunktes von nicht mehr als -20°C. In einigen bevorzugten Ausführungsformen ist der Stockpunkt nicht größer als -40°C. In einigen bevorzugten Ausführungsformen umfaßt die Triglyceridzusammensetzung der Erfindung Fettsäurekomponenten von mindestens 75% Ölsäure, Linolsäure in einem Verhältnis von weniger als 10%, Linolensäure in einem Verhältnis von weniger als 3%, Stearinsäure in einem Verhältnis von weniger als 4% und Palmetinsäure in einem Verhältnis von weniger als 4% und ist gekennzeichnet durch die Eigenschaften einer dielektrischen Durchschlagsfestigkeit von mindestens 40 kV/2,5 mm Lücke, eines Verlustfaktors von weniger als 0,02% bei 25°C, einer Acidität von weniger als 0,02 mg KOH/g, einer elektrischen Leitfähigkeit von weniger als 0,25 pS/m bei 25°C, eines Flammpunktes von mindestens 300°C und eines Stockpunktes von nicht weniger als -20°C. In einigen bevorzugten Ausführungsformen ist der Stockpunkt nicht größer als -40°C.

[0028] Triglyceride mit einem hohen Anteil an Ölsäureöl sind in der US-4,627,192, veröffentlicht am 04.12.1986 von Fick und US-4,743,402, veröffentlicht am 10.05.1988 von Fick.

[0029] Diese Öle oder solche mit einem ähnlichen Fettsäurekomponentenanteil gemäß der vorliegenden Erfindung können verarbeitet werden, um ein Öl mit den gewünschten physikalischen Eigenschaften zu erhalten. Ölsäurereiche Pflanzenöle, können von kommerziellen Lieferanten als RBD-Öle (Raffiniert, gebleicht und de-

sodoriert) erhalten werden, welche weiterhin gemäß der vorliegenden Erfindung weiterverarbeitet werden, um in Zusammensetzungen von elektrischen Isolierflüssigkeiten geeignete hochölsäurereiche Öle zu erhalten. Einige Anbieter von ölsäurereichen RBD-Ölen sind in den USA und in Übersee vorhanden. RBD-Öl, welches geeignet ist als Ausgangsmaterial für die Weiterverarbeitung, kann von SVO Specialty Products, Eastlake OH und Cargill Corp., Minneapolis MN bezogen werden. Diese Ölhersteller wenden einen komplizierten Prozeß an, um RBD-Öl zu erhalten, wobei alle nichtölichen Komponenten (Pflanzenharze, Phosphorlipide, Pigmente etc.) entfernt werden. Weitere Schritte können eine Winterisation (abkühlen) zum Entfernen von Gesättigten und eine Stabilisierung durch ungiftige Additive einschließen. Die Verfahren zur Umwandlung von Öl zu RBD-Öl sind in "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", Band 1, 2&3, vierte Edition 1979 John Wiley & Sons und in "Bleaching and Purifying Fats and Oils" von H. B. W. Patterson, AOCC Press, 1992 beschrieben worden.

[0030] RBD-Öle werden weiterhin gemäß der vorliegenden Erfindung verarbeitet, um ein Öl mit den hierin definierten physikalischen Eigenschaften zu erhalten. Eine Reinigung von dem als zukünftigen Endproduktöl bestimmten RBD-Öl ist notwendig, weil Spuren von polaren Verbindungen und sauren Materialien weiterhin in dem Öl verbleiben, die es als eine elektrische Flüssigkeit untauglich machen. Der Reinigungsprozeß der vorliegenden Erfindung nutzt eine Tonbehandlung, welche im wesentlichen einen Klärungsprozeß unter Verwendung von neutralem Ton mit einbezieht. Das RBD-Öl wird mit 10 Gewichtsprozent Ton versetzt und für mindestens etwa 20 Minuten gerührt. Es ist vorteilhaft, wenn das Öl auf etwa 60°C bis 80°C erhitzt wird. Es ist vorteilhaft, wenn die Mischung geschüttelt wird. Die Tonpartikel werden anschließend durch eine Filterpresse entfernt. Durch Vakuumbedingungen oder eine neutrale Atmosphäre (durch Stickstoff) während dieses Prozesses wird die Oxidation vermieden. Leicht stabilisiertes Öl ist bevorzugt. Am Ende des Prozesses wird mehr Stabilisator hinzugefügt. Die Reinheit wird durch elektrische Leitfähigkeit, Acidität und Messung des Verlustfaktors überwacht. Eine weitere Behandlung durch Desodorierungstechniken ist möglich, aber nicht notwendig. Die polaren Verbindungen, die am meisten die elektrischen Eigenschaften beeinflussen, sind organometallische Verbindungen, wie metallische Seifen oder Chlorophyllpigmente und so weiter. Der benötigte Reinheitsgrad wird bestimmt durch die gemessenen Eigenschaften und deren hierin verwandten Grenzen. Eine alternative Ausführungsform stellt RBD-Öl mittels Durchlaufen einer Tonsäule bereit. Das Rühren mit Ton entfernt Spuren von polaren Verunreinigungen besser als das Durchlaufen einer Tonsäule. In bevorzugten Ausführungsformen wird neutraler Attapulgit Ton mit einer typischen Korngröße von 30/60 mesh in einem Verhältnis von 1 bis 10 Gewichtsprozent Ton verwandt. In einigen Ausführungsformen werden Tonpartikel unter Verwendung von Filtern, vorzugsweise Papierfiltern mit einer Porengröße von 1 bis 5 µm entfernt. Der Ton wird vorzugsweise mit heißem Öl vermischt und für einige Minuten geschüttelt, wonach der Ton unter Verwendung von Filtern ausgefiltert wird. Papier- oder Synthetikfilter können verwandt werden, wenn ein Filterseparatror verwandt wird. Die Filterbögen werden periodisch ersetzt.

[0031] Elektrische Isolierflüssigkeiten der vorliegenden Erfindung enthalten eine Triglyceridzusammensetzung der Erfindung und können weiterhin ein oder mehrere Additive enthalten. Additive beinhalten Oxidanzinhibitoren, Kupferdeaktivatoren und Stockpunktseker.

[0032] Oxidanzinhibitoren können zu den Ölen hinzugefügt werden. Eine Oxidationsstabilität ist wünschenswert, sollte aber in verschlossenen Einheiten, wo kein Sauerstoff vorhanden ist, unkritisch sein. Üblicherweise verwandte Oxidanzinhibitoren beinhalten butyliertes Hydroxy-toluol (BHT), butyliertes Hydroxy-anisol (BHA) und Mono-tertiär-butyl-Hydrochinon (TBHQ). In einigen Ausführungsformen werden Oxidanzinhibitoren in Kombinationen, beispielsweise aus BHA und BHT verwandt. Oxidanzinhibitoren können in Größenordnungen von 0,1 bis 3,0% enthalten sein. In einigen bevorzugten Ausführungsformen wird 0,2% TBHQ verwandt. Die Oxidationsstabilität des Öls wird durch AOM oder OSI-Verfahren, welche in der Fachwelt wohlbekannt sind, bestimmt. Beim AOM-Verfahren wird das Öl durch Luft bei 100°C oxydiert und die Bildung von Peroxiden wird überwacht. Die Zeit zum Erreichen von 100 milliequivalenten (meq) oder jeder anderen Grenze wird bestimmt. Je höher der Wert, desto stabiler ist das Öl. Im OSI-Verfahren wird die Zeit zum Erreichen einer Induktionsperiode durch Messung der Leitfähigkeit bestimmt.

[0033] Stockpunktseker können ebenso hinzugefügt werden, wenn niedrige Stockpunkte benötigt werden. Kommerziell erhältliche Produkte können verwandt werden, welche kompatibel zu pflanzenölbasierten Ölen sind. Nur niedrige Prozentanteile, wie zum Beispiel 2% oder weniger, werden normalerweise benötigt, um den Stockpunkt um 10°C bis 15°C herunter zu bringen. In einigen Ausführungsformen ist der Stockpunktseker Polymethacrylat (PMA).

[0034] Da Kupfer in einer elektrischen Umgebung immer anwesend ist, ist ein weiterer Typ von Zusatz ein Kupferdeaktivator. Kupferdeaktivatoren, wie zum Beispiel Benzotriazolderivate, sind kommerziell erhältlich. Die Verwendung von solchen Deaktivatoren in geringen Mengen, wie zum Beispiel weniger 1%, können bei der Reduzierung der katalytischen Aktivität von Kupfer in elektrischen Vorrichtungen nützlich sein. In einigen Ausführungsformen enthält die elektrische Isolierflüssigkeit weniger als 1% eines Kupferdeaktivators. In einigen Ausführungsformen ist der Kupferdeaktivator ein Benzotriazolderivat.

[0035] In einigen Ausführungsformen kann der Stockpunkt weiterhin durch einen Winterisierungsprozeß re-

duziert werden. Die Öle werden im wesentlichen winterisiert durch Absenken der Temperatur nahe oder unter 0°C und Entfernen der verfestigten Bestandteile. Der Winterisationsprozeß kann auch als eine Reihe von Temperaturabsenkungen, gefolgt vom Entfernen der Feststoffe bei der veränderbaren Temperatur durchgeführt werden. In einigen Ausführungsformen wird die Winterisation durch schrittweises Absenken der Temperatur auf 5°C, 0°C und –12°C für einige Stunden und Filtern der Feststoffe mit Kieselgur durchgeführt.

[0036] In einigen Ausführungsformen umfaßt die elektrische Isolierflüssigkeit der vorliegenden Erfindung mindestens 75% einer Triglyceridzusammensetzung der Erfindung wie oben stehend beschrieben, weiterhin enthält sie etwa 0,1 bis 5% Zusätze und schließlich bis zu 25% anderer Isolierflüssigkeiten, wie zum Beispiel Mineralöl, synthetische Ester und synthetische Kohlenwasserstoffe. In einigen Ausführungsformen enthält die elektrische Isolierflüssigkeit 1 bis 24% von Isolierflüssigkeiten, ausgewählt aus einer Gruppe, die Mineralöl, synthetische Ester, synthetische Kohlenwasserstoffe und eine Kombination aus zwei oder mehreren dieser Materialien umfaßt. In einigen Ausführungsformen enthält die elektrische Isolierflüssigkeit 5–15% von Isolierflüssigkeiten, ausgewählt aus der Gruppe, die Mineralöl, synthetische Ester, synthetische Kohlenwasserstoffe und eine Kombination aus zwei oder mehreren solcher Materialien umfaßt. Beispiele von Mineralölen beinhaltet Poly (alpha-Olefine). Ein Beispiel für ein Mineralöl, welches als Bestandteil der vorliegenden Erfindung verwandt werden kann, ist RTEemp von Cooper Power Fluid Systems. Beispiele von synthetischen Estern beinhalten Polyolester. Kommerziell erhältliche synthetische Ester, welche als Bestandteil der vorliegenden Erfindung verwandt werden können, beinhalten solche, die unter den Handelsnamen MYDEL, REODEC und ENVIROTEMP 200 von Cooper Power Fluid Systems verkauft werden. In einigen bevorzugten Ausführungsformen umfaßt die elektrische Isolierflüssigkeit mindestens 85% einer Triglyceridzusammensetzung der vorliegenden Erfindung. In einigen bevorzugten Ausführungsformen umfaßt die elektrische Isolierflüssigkeit mindestens 95% der Triglyceridzusammensetzung der Erfindung.

[0037] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf elektrische Vorrichtungen, welche eine elektrische Isolierflüssigkeit der Erfindung enthalten. Die elektrische Vorrichtung kann ein elektrischer Transformator, ein elektrischer Kondensator oder ein elektrisches Starkstromkabel sein. Die US-4,082,866, US-4,206,066, US-4,621,302, US-5,017,733, US-5,250,750 und US-5,336,847 offenbaren verschiedene Anwendungen von elektrischen Isolierflüssigkeiten, für welche die elektrische Isolierflüssigkeit der vorliegenden Erfindung verwandt werden kann. Die US-4,993,141, veröffentlicht am 19.02.1991 von Grimes et al., US-4,890,086, veröffentlicht am 26.12.1989 von Hill, US-5,025,949, veröffentlicht am 25.06.1991 von Atkins et al., US-4,972,168, veröffentlicht am 20.11.1990 von Grimes et al., US-4,126,844 und US-4,307,364, veröffentlicht am 22.12.1981 von Lanoue et al. beinhalten Beschreibungen von verschiedenen elektrischen Vorrichtungen, in welchen die elektrische Isolierflüssigkeit der vorliegenden Erfindung verwandt werden kann. In einigen bevorzugten Ausführungsformen ist die elektrische Vorrichtung der Erfindung ein Transformator, insbesondere ein Leistungstransformator oder ein Verteilungstransformator.

Beispiele

Beispiel 1

[0038] Einige Hochölsäurereiche Öle wurden, gemäß der vorliegenden Erfindung, weiter gereinigt und stabilisiert um diese elektrisch geeignet zu machen. Elektrische Tests haben gezeigt, daß solche gereinigten Öle Eigenschaften aufweisen, die ähnlich zu aktuell verwandten Hochtemperaturflüssigkeiten in Verteilungstransformatoren sind. Tabelle 1 vergleicht die Eigenschaften der gereinigten Öle der vorliegenden Erfindung mit aktuell verwandten Flüssigkeiten.

Tabelle 1

Vergleich von gereinigten Pflanzenölen mit Hochtemperaturflüssigkeiten, die in Transformatoren verwandt werden.

	Ölsäurereiches Pflanzenöl	Hochtemperatur Mineralöl ^a	synthetische Esterflüssig- keit ^b
Dielektrische Durchschlagsfe- stigkeit KV/2,5 mm Lücke	42,4	40-45	50
Verlustfaktor, % bei 25°C	0,2	0,1	0,1
Neutralisations- zahl, mg KOH/g	0,05	-	0,3
elektrische Leitfähigkeit, pS/m bei 25°C	0,25-1,0	(0,1 o 10)*	(5,0)*
Flammpunkt	328°C	275-300°C	257°C
Stockpunkt	-28°C	-24°C	-48°C

^a RTEemp von Cooper Power Fluid Systems

^b Polyolester

* abgeleitet vom spezifischen Widerstand

[0039] Die aufgelisteten Eigenschaften für das ölsäurereiche Öl sind für gereinigte Öle ohne Zusätze.

Beispiel 2

[0040] Die Reinigung von dem als erhaltenes Öl bezeichneten RBD-Öl (raffiniert, gebleicht und desodoriert) ist notwendig, weil Spuren von polaren Verbindungen und sauren Materialien weiterhin in dem Öl verbleiben, die es als eine elektrische Flüssigkeit ungeeignet machen. Die von uns angewandte Reinigung bezieht eine Tonbehandlung wie folgt mit ein: etwa 3,8 l (eine gal.) von dem RBD-Öl wurde mit 10% Attapulgiton versetzt. Das Öl wurde hergestellt mit einer elektrischen Leitfähigkeit von weniger als 1 pS/m. Das mit Attapulgit behandelte Öl weist Leitfähigkeiten von weniger als 0,25 pS/m auf.

[0041] Kommerziell geeignete Öle hatten Leitfähigkeiten im Bereich von 1,5 bis 125 pS/m. Eine Leitfähigkeit unter 1 pS/m (oder ein spezifischer Widerstand über 10^{14} ohm cm) ist für ein elektrisch geeignetes Öl erwünscht. Weitere Indikatoren für die Reinheit sind Verlustfaktor und Neutralisationszahl (Säurezahl). Der Verlustfaktor ist eine Maßzahl für elektrische Verluste aufgrund von Leitung, die durch leitende Spezies, üblicherweise organometallische Spurenverbindungen verursacht werden und welche bei Raumtemperatur unter 0,05% liegen sollte. Die tonbehandelten Öle weisen einen Verlustfaktor von 0,02% auf. Unbehandelte RBD-Öle weisen einen Verlustfaktor im Bereich von etwa 0,06% bis 2,0% auf.

Beispiel 3

[0042] Untersuchungen zur Oxidationsstabilität wurden mit behandelten und unbehandelten Ölproben unter Verwendung der ASTM und AOCS-Verfahren durchgeführt. Die unbehandelten und behandelten RBD-Öle bestanden die Tests nicht. Es wurden Oxidanzinhibitoren zu den Ölen hinzugefügt und die Tests wurden wiederholt. Verschiedene Oxidanzinhibitoren wurden getestet: BHT (butyliertes Hydroxy-toluol, BHA butyliertes Hydroxy-anisol) und TBHQ (Mono-tertiär-butyl-Hydrochinon) mit 0,2 Gewichtsprozent im Öl. Beim AOCS-Verfahren werden 100 ml Proben verwendet, durch die bei 100°C Luft eingeblasen wird und wobei die Peroxidbildung in verschiedenen Zeitintervallen gemessen wurde. Es wurden die Stunden notiert, um 100 meq Peroxid zu erreichen. Da Kupfer in einer elektrischen Umgebung immer vorhanden ist, wurde in alle Ölproben ein Kupfer-

draht gelegt. Ohne Zusatz war die Zeit zum Erreichen der Grenze 18 Stunden; mit Zusatz (0,2%) waren die Zeiten 100 Stunden für BHT plus BHA. Mit TBHQ erreichte der Peroxidwert auch nach 400 Stunden nur 8,4 meq. TBHQ erwies sich als bestes Antioxidanz von den dreien. Die Öle würden wegen Oxidation ohne einen Oxidanzinhibitor Hydroperoxide bilden, welche zu Säuren, Alkoholen, Estern, Aldehyden, Ketonen und polymeren Strukturen umgewandelt werden. Die meisten elektrischen Vorrichtungen, die eine Flüssigkeitsisolation verwenden, arbeiten in einer geringen sauerstoffhaltigen oder sauerstofffreien Umgebung, so daß die Gefahr der Oxidation nicht groß ist.

Beispiel 4

[0043] Der Stockpunkt des behandelten Öls war typischerweise – 25°C. Um den Stockpunkt weiter zu senken, wurden die behandelten Öle bei 5°C, 0°C und –12°C für einige Stunden winterisiert und die abgeschiedenen Feststoffe wurden mit Kieselgur abfiltriert. Der niedrigste so erreichte Stockpunkt war – 38°C, der nahe zu dem spezifizierten Wert von –40°C für Transformatoröl liegt. Eine weitere Absenkung ist durch fortgesetzte Winterisation möglich. Eine weitere Annäherung erfolgt durch die Verwendung von Stockpunktsenkern, wie auch PMA (Polymethacrylat), welches für Mineralöl verwandt wurde.

Patentansprüche

1. Triglyceridzusammensetzung mit einem hohen Gehalt an Ölsäure, die Fettsäurekomponenten von mindestens 75% Ölsäure, weniger als 10% zweifach ungesättigte Fettsäurekomponente C16–C22; weniger als 3% dreifach ungesättigte Fettsäurekomponente C16–C22; und weniger als 8% gesättigte Fettsäurekomponente C16–C22 enthält und wobei die Zusammensetzung weiterhin durch die folgenden Eigenschaften gekennzeichnet ist:
eine dielektrische Durchschlagsfestigkeit von mindestens 35 KV/2,5 mm Lücke
einen dielektrischen Verlustfaktor von weniger als 0,05% bei 25°C
eine Acidität gleich oder weniger als 0,05 mg KOH/g
eine elektrische Leitfähigkeit von weniger als 1 pS/m bei 25°C
einen Flammpunkt von mindestens 250°C und
einen Stockpunkt von mindestens –15°C.

2. Triglyceridzusammensetzung mit einem hohen Gehalt an Ölsäure nach Anspruch 1, die Fettsäurekomponenten von
mindestens 75% Ölsäure,
weniger als 10% Linolsäure,
weniger als 3% Linolensäure,
weniger als 4% Stearinsäure, und
weniger als 4% Palmitinsäure enthält.

3. Triglyceridzusammensetzung mit einem hohen Gehalt an Ölsäure nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Zusammensetzung weiterhin gekennzeichnet ist durch die Acidität von weniger als 0,03 mg KOH/g.

4. Triglyceridzusammensetzung mit einem hohen Gehalt an Ölsäure nach Anspruch 2, wobei die Zusammensetzung weiterhin durch die folgenden Eigenschaften gekennzeichnet ist:
die dielektrische Durchschlagsfestigkeit von mindestens 40 KV/2,5 mm Lücke,
dem Verlustfaktor von weniger als 0,02% bei 25°C,
die Acidität von weniger als 0,02 mg KOH/g,
die elektrische Leitfähigkeit kleiner als 0,25 pS/m bei 25°C,
der Flammpunkt mindestens 300°C und
der Stockpunkt mindestens –20°C.

5. Triglyceridzusammensetzung mit einem hohen Gehalt an Ölsäure nach Anspruch 4, wobei die Zusammensetzung weiterhin dadurch gekennzeichnet ist, daß der Stockpunkt mindestens –40°C ist.

6. Triglyceridzusammensetzung mit einem hohen Gehalt an Ölsäure nach Anspruch 1, die Fettsäurekomponenten von
mindestens 75% Ölsäure,
weniger als 10% Linolsäure,
weniger als 3% Linolensäure,
weniger als 4% Stearinsäure, und

weniger als 4% Palmitinsäure enthält,
wobei die Zusammensetzung durch folgende Eigenschaften weiterhin gekennzeichnet ist:
eine dielektrische Durchschlagsfestigkeit von mindestens 40 kV/2,5 mm Lücke,
einen Verlustfaktor von weniger als 0,02% bei 25°C,
eine Acidität von weniger als 0,02 mg KOH/g,
eine elektrische Leitfähigkeit von weniger als 0,25 pS/m bei 25°C,
einen Flammpunkt von mindestens 300°C, und
einen Stockpunkt von mindestens –20°C.

7. Triglyceridzusammensetzung mit einem hohen Gehalt an Ölsäure nach Anspruch 6, wobei die Zusammensetzung weiterhin gekennzeichnet ist durch einen Stockpunkt von mindestens –40°C.

8. Elektrische Isolierflüssigkeit, die mindestens 75% von einer Triglyceridzusammensetzung mit einem hohen Gehalt an Ölsäure nach Anspruch 1, 0,1–3% eines Antioxidantzusatzes enthält.

9. Elektrische Isolierflüssigkeit nach Anspruch 8, wobei der Antioxidantzusatz von einer Gruppe, die butyliertes Hydroxytoluol, butyliertes Hydroxyanisol und Mono-t-butyl-hydrochinon beinhaltet, ausgewählt ist.

10. Elektrische Isolierflüssigkeit nach Anspruch 8, wobei der Antioxidantzusatz Mono-t-butyl-hydrochinon ist.

11. Elektrische Isolierflüssigkeit nach Anspruch 10, die bis zu 2% Mono-t-butyl-hydrochinon umfaßt.

12. Elektrische Isolierflüssigkeit nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 94% von der Triglyceridzusammensetzung mit einem hohen Gehalt an Ölsäure enthalten ist.

13. Elektrische Isolierflüssigkeit nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin ein den Stockpunkt senkender Zusatz enthalten ist.

14. Elektrische Isolierflüssigkeit nach Anspruch 13, wobei der Stockpunktsenker ein Polymethacrylat ist.

15. Elektrische Isolierflüssigkeit nach Anspruch 8, die weiterhin einen Kupferdeaktivatorzusatz enthält, wobei die elektrische Isolierflüssigkeit weniger als 1% des Kupferdeaktivators enthält.

16. Elektrische Isolierflüssigkeit nach Anspruch 8, wobei der Kupferdeaktivator ein Benzotriazolderivat ist.

17. Elektrische Isolierflüssigkeit nach Anspruch 8, die weiterhin bis zu 25% Mineralöl, synthetische Ester, synthetische Kohlenwasserstoffe und Kombinationen daraus enthält.

18. Triglyceridzusammensetzung mit einem hohen Gehalt an Ölsäure nach Anspruch 2, wobei die Zusammensetzung durch die folgende Eigenschaft weiterhin gekennzeichnet ist:
Acidität kleiner als 0,02 mg KOH/g.

19. Elektrische Isolierflüssigkeit nach einem der Ansprüche 8 bis 17, die mindestens 94% der Triglyceridzusammensetzung beinhaltet.

20. Elektrische Vorrichtung, die eine elektrische Isolierflüssigkeit nach einem der Ansprüche 8 bis 17 aufweist.

21. Elektrische Vorrichtung nach Anspruch 20, wobei die Vorrichtung ein elektrischer Transformator, ein elektrischer Kondensator oder ein elektrisches Stromkabel ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen