

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 852739 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **852739**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
H01B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **10.07.1985**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **10.07.1985**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.01.1986**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

11.07.1984 DE P_3425530.3

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Siemens Aktiengesellschaft, Berlin/München, Wittelsbacherplatz 2, 8000 München, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Edler, Wolfgang, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Schreiber, Friedewald, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Eristeöljy sähkölaitteita varten.

Isolerolja för elapparater.

Eristysöljy sähkölaitteita varten

Keksinnön kohteena on eristysöljy sähkölaitteita varten, joka öljy koostuu perusseoksesta, jossa on 50-95 paino-% mineraaliöljyä ja 5-50 paino-% kaasua vastaanottavaa dielektristä nestettä, ja lisäaineesta.

Korkeita jännitteitä varten tarkoitettut sähkölaitteet, esim. kondensaattorit, muuntajat, kaapelit, kytkimet ja mittamuuntajat täytetään yleensä dielektrisellä nesteellä, jonka tulee estää toisaalta laitteen osapurkaukset ja toisaalta poistaa muodostuva hukkalämpö.

On osoittautunut, että eristysnesteessä esiintyvät osapurkaukset voidaan estää ajan oloon ainoastaan silloin, kun sähkökentän vaikutuksessa nesteellä ympäröity kaasutilavuus pienenee (kaasua vastaanottava neste). Tätä vastoin suurenee kaasukäytännön kaasua lohkaisevassa nesteessä sähkökentän vaikutuksessa. Näitä eristysnesteiden ominaisuuksia nimitetään "kaasukäyttämiseksi" (engl. gassing tendency). Kaasukäyttämisen riippuu eristysnesteestä kemiallisesta rakenteesta, mutta myös käytetyistä kenttävoimakkuuksista. Esim. eristysneste voi olla suhteellisen alhaisessa kenttävoimakkuusrasituksessa muuntajissa vielä kaasua vastaanottava, kun taas siitä tulee hyvin paljon korkeammassa kenttävoimakkuusrasituksessa kondensaattoreissa kaasua lohkaiseva.

Dielektrisinä nesteinä on käytetty aikaisemmin pääasiassa polykloorattuja bifenyylejä (PCB), mutta niiden käyttö sähkölaitteissa on kielletty niiden terveyttä haittaavien vaikutusten johdosta tällä välin useissa maissa.

Eräs PCB:n sijasta usein käytetty eristysneste on mineraaliöljy, esim. muuntajaöljy. Tällä on tosin se etu, että se on suhteellisen halpaa, mutta kenttävoimakkuuden lisääntyessä lohkaistaan yhä enemmän kaasua.

Tästä syystä viime aikoina on kehitetty synteettisiä, bentseeni-rengasrikkaita dielektrisiä eristysnesteitä, jotka ovat vielä myös

korkeampien kenttävoimakkuuksien yhteydessä kaasua vastaanottavia. Näillä nesteillä on tosin se haitta, että käytettäessä niitä esim. itsekorjaantuvissa kondensaattoreissa ne aiheuttavat selvästi vähentyneen jännitekestävyyden. Edelleen ovat hinnat, ainakin tämänhetkisenä ajankohtana n. 3-5 kertaa korkeampia kuin mineraaliöljyn kohdalla.

Esimerkkinä tällaisesta dielektrisestä nesteestä, jolla on hyvä H_2 -kaasunabsorptiokyky, on julkaisussa ETZ Bd. 104 (1983), sivut 480-483 esitetty ditolyylieetteri.

Eräänä toisena esimerkkinä tällaisista nesteistä ovat diaryyli-alkaanit, esim. fenyyli-ksylyyli-etaani (PXE), joka on tunnettu julkaisusta EP 00 39 546 kondensaattoreiden impregnointiaineena. Tässä julkaisussa esitetään myös di-2-etyyli-heksyyli-ftalaatista (DEHP) ja PXE:stä koostuvia seoksia, joihin on lisätty epoksidi-stabilisaattoria.

On jo yritetty myös yhdistää mineraaliöljyn edut synteettisten, kaasua vastaanottavien eristysnesteiden etujen kanssa siten, että nämä aineet sekoitetaan keskenään. Tosin jo kondensaattorissa esiintyvissä kenttävoimakkuuksissa sekoitussuhteissa, joissa on yli 50 paino-%:n mineraaliöljyosuus, tulee mineraaliöljyn epäedullinen kaasukäyttäytyminen esiin voimakkaasti, ja n. 60 paino-%:n mineraaliöljypitoisuudesta alkaen nesteet eivät ole enää kaasua vastaanottavia, vaan kaasua luovuttavia. Tästä syystä on tarpeen ottaa huomioon tällaisten seosten yhteydessä, että mineraaliöljyosuus jätetään alle 50 paino-%:iin, niin että mineraaliöljyn hin- taetu vaikuttaa vain heikosti sekä esim. itsekorjaantuvien kondensaattoreiden jännitevalmius vähenee voimakkaasti.

Keksinnön tehtävänä on esittää sähköeristysöljy, joka koostuu mineraaliöljyn ja synteettisen kaasua vastaanottavan eristysaineen seoksesta ja jossa mineraaliöljyn osuus voi olla olennaisesti yli 50 paino-%, ilman että neste kadottaa kaasua vastaanottavat ominaisuuksensa.

Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaisesti siten, että perusseokseen lisätään lisääina, joka koostuu antioksidantista ja/tai epoksidistabilisaattorista ja/tai metallidesaktivaattorista ja että perusseoksen 100 g:aa kohden lisätään 0,1-5 g lisääinetta.

Siten saadaan aikaan se etu, että tällaisten eristysöljyjen kaasukäyttäytyminen paranee huomattavasti. Lisäaineiden keksinnön mukaisen lisäyksen johdosta mineraaliöljyosuutta voidaan lisätä huomattavasti. Lisäaineiden kustannuksista huolimatta eristysnesteiden hinta pysyy alhaisena. Eräs toinen tällaisten seosten etu verrattuna synteettisiin kaasua vastaanottaviin nesteisiin on se, että ne saavat aikaan korkeamman jännitekestävyyden itsekorjautuvissa kondensaattoreissa, jolloin niitä voidaan käyttää edullisesti impregnointiaineina näissä.

Antioksidanteiksi soveltuvat steerisesti estyneisiin fenoleihin perustuvat lisäaineet, kuten esim.

- a) 1,3,5-tri-metyyli-2,4,6-tris-3,5-di-tert-butyyli-4-hydroksibentsyyli-bentseeni,
- b) 2,6-di-tert-butyyli-4-metyyli-fenoli tai
- c) alkyloidut fenyyli- α -naftaliinit.

Voidaan käyttää myös amiineihin perustuvia antioksidantteja, esim.

- a) di-tert-amiini-hydrokinonia tai
- b) fenyyli- α -naftyyliamiinia.

Epoksidistabilisaattori voi koostua esimerkiksi 2,2-bis-(4-oksi-2-metyyli-oksiranyyli-fenyyli)-propanista ja metallidesaktivaattorina voidaan käyttää triatsoli-johdannaista, kuten esimerkiksi bentsotriatsolia tai metyyli-bentsyyli-triatsolia.

Etusijalla olevat kaasua vastaanottavat nesteet koostuvat molekyyleistä, jotka koostuvat toisiinsa suoraan tai radikaalin kautta liitetystä, mahdollisesti osittain substituoiduista bentseenirenkaista.

Esimerkkeinä synteettisistä, bentseenirengasriikkaista ja tästä

syystä kaasua vastaanottavista nesteistä ovat jo mainittujen ditolyylieetterin ja PXE:n lisäksi esim. mono- ja dibentsyyli-tolueenista koostuva seos tai isopropyyli-bifenyylili ja etyyli-difenyylili-metaani.

Seuraavassa esitetään sovellutusesimerkkien avulla eristysnesteiden edullisia seoksia.

Tähän kuuluvassa piirustuksessa on esitetty ilman lisäaineita ja lisäaineiden kanssa sekoitettujen eristysnesteiden kaasukäyttäytyminen.

Sovellutusesimerkki 1:

Vertailuna tutkittiin mineraaliöljyn ja ditolyylieetterin perusseoksen käyttäytymistä, kun mineraaliöljypitoisuuksia lisättiin. Näiden seosten kaasukäyttäytyminen on esitetty kuviossa käyrällä 1, jolloin abskissalla olevat prosenttimäärät koskevat mineraaliöljyosuutta.

Kaasukäyttäytymisen mittausmenetelmäksi valittiin julkaisussa IEC-Schriftstück 10 A (Sekretariat) 75 esitetty "menetelmä B". Mittausjännitettä korotettiin "menetelmän B" suhteen tällöin 12 kV:sta 16 kV:iin. Tämä merkitsee koestusrasituksen huomattavaa kärjistymistä, mutta jänniterasitus on esim. kondensaattoreissa vielä olennaisesti korkeampi. Kuvion ordinaatilla on esitetty mittauslaitteistoon sijoitetut asteikko-osat (Skt.), jolloin positiiviset asteikko-osat merkitsevät kaasun luovutusta ja negatiiviset asteikko-osat kaasun vastaanottoa.

Kuten kuviosta 1 nähdään, mainitussa koestusjännitteessä alle 50 paino-%:n mineraaliöljyosuudet eivät vaikuta perusseoksen kaasunvastaanottokäyttäytymiseen. Yli 50 paino-%:n mineraaliöljypitoisuudessa huononee kaasun vastaanotto olennaisesti. N. 65 paino-%:n mineraaliöljypitoisuudesta alkaen perusseos ei ota enää vastaan kaasua, vaan kaasua luovutetaan lisääntyvästi.

Sovellutusesimerkki 2:

Sovellutusesimerkin 1 mukaisen perusseoksen 100 g:aa kohden li-

sättiin 0,3 g epoksistabilisaattoria (2,2-bis (4-oksi-2-metyyli-oksiranyyli-fenyyli)-propaania) ja samoin amiinipitoista antioksidanttia (di-tert-amiini-hydrokinonia). Tämän seoksen kaasukäyttäytyminen on esitetty kuviossa käyrällä 2.

Sovellutusesimerkki 3:

Sovellutusesimerkin 1 mukaisen perusseoksen 100 g:aa kohden lisättiin 0,5 g antioksidanttia, joka perustui steerisesti estyneisiin fenoleihin (alkyloitua fenyyli- α -naftaliinia) ja 0,05 g triatsolijohdannaista (esim. bentsotriatsolia) metallidesaktivaattoriksi. Näiden seosten kaasukäyttäytyminen on esitetty kuviossa käyrällä 3.

Sovellutusesimerkki 4:

Sovellutusesimerkin 1 mukaisen perusseoksen 100 g:aa kohden lisättiin 0,35 g fenyyli- α -naftyyliamiinia amiinipitoiseksi antioksidantiksi ja 0,15 g 2,6-di-tert-butyli-4-metyyli-fenolia fenoliseksi antioksidantiksi. Näiden seosten kaasukäyttäytyminen on esitetty kuviossa käyrällä 4.

Kuten sovellutusesimerkeistä ja niihin kuuluvasta piirustuksesta nähdään, voidaan perusseoksen kaasukäyttäytymistä ohjata keksinnön mukaisilla lisäyksillä siten, että kaasun vastaanotto on taattu yli 90 paino-%:n mineraaliöljypitoisuuksiin asti. Tämä yllättävä tosiasia, että lisäämällä keksinnön mukaisesti sinänsä pieniä lisäaineiden määriä sovellutusesimerkissä 1 esitetyn perusseoksen kaasukäyttäytyminen paranee olennaisesti, johtuu lisäaineina käytettyjen, esitettyjen aineiden synergistisestä vaikutuksesta.

jännitekestävyyteen, joka vähenee puoleen mineraaliöljypitoisuuksien laskiessa, vaikutetaan samoin edullisesti keksinnön mukaisesti mahdollistetuilla korkeammilla mineraaliöljyosuuksilla.

Sovellutusesimerkki 5:

Sovellutusesimerkin 1 mukaisen perusseoksen 100 g:aa kohden li-

sättiin 0,5 g 1,3,5-tri-metyyli-2,4,6-tris-3,5-di-tert-butyli-4-hydroksi-bentsyyli-bentseeniä (fenolista antioksidanttia) ja samoin bentstriatsolia metallidesaktivaattoriksi.

Sovellutusesimerkki 6:

Sovellutusesimerkin 1 mukaisen perusseoksen 100 g:aa kohden lisättiin metallidesaktivaattoriksi 0,1 g metyyli-bentsyyli-triatsolia.

Sovellutusesimerkki 7:

Sovellutusesimerkin 1 mukaisen perusseoksen 100 g:aa kohden lisättiin 0,4 g 1-metyyli-naftaliiniä ja 0,5 g 2-metyyli-naftaliiniä.

Patenttivaatimukset

1. Eristysöljy sähkölaitteita varten, joka öljy koostuu perusseoksesta, jossa on 50-95 paino-% mineraaliöljyä ja 5-50 paino-% kaasua vastaanottavaa dielektristä nestettä, ja lisäaineesta, t u n n e t t u siitä, että lisäaine koostuu antioksidantista ja/tai epoksidistabilisaattorista ja/tai metallidesaktivaattorista ja että perusseoksen 100 g:aa kohden lisätään 0,1-5 g lisäaineita.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen desaktivaattori, t u n n e t t u siitä, että lisätään steerisesti estyneisiin fenoleihin perustuvaa antioksidanttia.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen eristysöljy, t u n n e t t u siitä, että antioksidantti koostuu
 - a) 1,3,5-tri-metyyli-2,4,6-tris-3,5-di-tert-butyyli-4-hydroksibentsyyli-bentseenistä,
 - b) 2,6-di-tert-butyyli-4-metyyli-fenolista tai
 - c) alkyloidusta fenyyli- α -naftaliinistä.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen eristysöljy, t u n n e t t u siitä, että lisätään amiineihin perustuvaa antioksidanttia.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen eristysöljy, t u n n e t t u siitä, että antioksidantti koostuu
 - a) di-tert-amiini-hydrokinonista tai
 - b) fenyyli- α -naftyyliamiinista.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen eristysöljy, t u n n e t t u siitä, että epoksidistabilisaattori koostuu 2,2-bis-(4-oksi-2-metyyli-oksiranyyli-fenyyli)-propanista.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen eristysöljy, t u n n e t t u siitä, että metallidesaktivaattori koostuu triatsoli-johdannaisesta.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen eristysöljy, t u n n e t t u siitä, että metallidesaktivaattori koostuu
 - a) bentsotriatsolista tai

b) metyyli-bentsyyli-triatsolista.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 1-8 mukainen eristysöljy, t u n-
n e t t u siitä, että kaasua vastaanottava neste koostuu mole-
kyyleistä, jotka koostuvat toisiinsa suoraan tai radikaalin kaut-
ta liittyneistä, mahdollisesti osittain substituoiduista bent-
seenirenkaista.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 1-9 mukainen eristysöljy, t u n-
n e t t u siitä, että kaasua vastaanottava neste koostuu

- a) ditolyylieetteristä,
- b) fenyyli-ksylyyli-etaanista,
- c) mono- ja dibentsyyliitolueenin seoksesta,
- d) isopropyyli-bifenyylistä tai
- e) etyyli-difenyyli-metaanista.

