

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 370**

51 Int. Cl.:

H01B 3/20 (2006.01)

H01F 27/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07730389 .9**

96 Fecha de presentación: **16.03.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2128873**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.12.2009**

54 Título: **Fluido dieléctrico biodegradable**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

20.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

20.12.2012

73 Titular/es:

**IZCARA ZURRO, JESUS (100.0%)
CALLE TUTULU 20-2º
48007 BILBAO, ES**

72 Inventor/es:

IZCARA ZURRO, JESUS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 393 370 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fluido dieléctrico biodegradable

Campo de la invención

5 La presente invención pertenece al campo de los fluidos dieléctricos para sistemas eléctricos, en concreto, se refiere a un fluido dieléctrico biodegradable de alta resistencia a la oxidación que consiste en un aceite o una mezcla de aceites vegetales con muy alto contenido en ácido oleico que conservan sustancialmente todos sus tocoferoles naturales y contiene un desactivador de metales, así como a su uso para aislar y refrigerar equipos eléctricos.

Antecedentes de la invención

10 Generalmente, los fluidos dieléctricos que se emplean en la industria eléctrica consisten en gases o líquidos que tienen como misión más importante conseguir el aislamiento eléctrico entre partes en tensión, así como la de servir como medio de refrigeración. Los líquidos que se emplean como medios dieléctricos pueden tener diferentes procedencias.

15 Los líquidos más empleados como fluido dieléctrico son los aceites minerales derivados del petróleo. La gran utilización de los aceites minerales se debe a su bajo coste y fácil disponibilidad, así como a sus propiedades dieléctricas, de refrigeración, a la baja viscosidad a temperaturas elevadas y a su excelente comportamiento a temperaturas muy bajas. Igualmente, tienen una estabilidad a la oxidación alta. Pero por otro lado, los aceites minerales suponen el inconveniente de que debido a su composición química, su biodegradabilidad es muy baja, por lo que un derramamiento de dicho aceite puede provocar daños en el ecosistema y puede perdurar en el medio ambiente durante muchos años. Asimismo, los aceites minerales poseen un alto poder de combustión y tienen un punto de fuego muy bajo, por lo que suponen un alto riesgo en caso de incendio y/o explosión.

20 La normativa actual además requiere que cualquier fluido dieléctrico destinado para uso como refrigerante no debe estar clasificado como inflamable. De acuerdo con el empleo del fluido y el grado de riesgo, se pueden requerir una o más medidas de seguridad. Una opción de seguridad reconocida es la sustitución de aceites minerales por líquidos menos inflamables o no inflamables. Los líquidos menos inflamables deben tener un punto de fuego igual o mayor a 300°C. De esta forma, en ocasiones se emplean líquidos dieléctricos con alto punto de fuego (igual o mayor a 300°C), como por ejemplo aceites de silicona, hidrocarburos de alto peso molecular (HMWH) o ésteres sintéticos. Sin embargo, los aceites de silicona y los hidrocarburos de alto peso molecular (HMWH) se caracterizan, al igual que los aceites minerales, por su nula o baja biodegradabilidad. Asimismo, todos estos líquidos tienen un coste superior al de los aceites minerales.

25 Entre las alternativas a los líquidos citados anteriormente que han ido apareciendo durante los últimos años, se deben destacar los ésteres naturales procedentes de aceites vegetales. Los ésteres naturales se obtienen a partir de aceites de origen vegetal a través de adecuados procesos de refinado y purificación.

30 Los aceites vegetales se componen de triacilgliceroles fundamentalmente, y de otros componentes en menor proporción como por ejemplo, monoacilgliceroles, diacilgliceroles, ácidos grasos libres, fosfátidos, esteroides, vitaminas solubles en el aceite, tocoferoles, pigmentos, ceras, alcoholes de cadena larga etc.

35 Los triacilgliceroles que aparecen en los aceites vegetales son triésteres formados por tres ácidos grasos químicamente enlazados a la glicerina. La fórmula general de un triacilglicerol es:



45 en la que R, R^I, R^{II} pueden ser los mismos o diferentes ácidos grasos con cadenas de carbono de C₁₄ a C₂₂ normalmente y con niveles de insaturación de 0 a 3.

Las principales diferencias entre los distintos aceites vegetales son causadas por los diferentes contenidos de ácidos grasos presentes en la composición de sus triacilgliceroles.

Existen varios ácidos grasos, incluyendo ácidos mirístico, palmítico, esteárico, oleico, linoleico, linolénico, araquídico, eicosenoico, behénico, erúxico, palmiolítico, docosadienoico, lignosérico, tetracosenoico, margárico, margaroleico, gadoleico, caprílico, cáprico, laúrico, pentadecanoico y heptadecanoico. Se diferencian entre ellos por el número de átomos de carbono y por el número de insaturaciones (dobles enlaces carbono-carbono)

5 Los tres ácidos grasos en una molécula de triacilglicerol pueden ser todos los mismos o pueden ser dos o tres ácidos grasos diferentes. La composición de ácidos grasos de los triacilgliceroles varía entre especies vegetales y menos entre cepas de una especie particular. Los aceites vegetales derivados de una cepa única tienen esencialmente la misma composición de ácidos grasos en sus triacilgliceroles. Cada triacilglicerol tiene propiedades únicas dependiendo de los ácidos grasos que contenga. Por ejemplo, algunos triacilgliceroles son más susceptibles a oxidación que otros. En este sentido, los aceites formados por triacilgliceroles con ácidos grasos mono-insaturados (con un solo enlace doble C=C) tienen una estabilidad a la oxidación mayor que los aceites formados por triacilgliceroles con ácidos grasos dos o tres dobles enlaces carbono-carbono. Asimismo, los aceites formados por triacilgliceroles con ácidos grasos saturados (ningún doble enlace C=C) tendrán una estabilidad a la oxidación aun mayor que los mono-insaturados pero su mínima temperatura de fluidez sería mucho más alta.

15 Las mayores ventajas del empleo de aceites vegetales como fluidos dieléctricos se resumen en su excelente biodegradabilidad, su obtención a partir de fuentes naturales renovables, su no-toxicidad, su alto punto de fuego (≈ 360 °C) y su reducido coste en comparación con otras opciones con alto punto de fuego como los ésteres sintéticos. Todas las tendencias medioambientales, de salud y de seguridad han reforzado la idea de utilizar los fluidos dieléctricos basados en aceites vegetales.

20 Sin embargo, los aceites vegetales o sus derivados no están exentos de problemas en su aplicación como fluidos dieléctricos.

Por ejemplo, el punto de congelación (o mínima temperatura de fluidez) de los aceites vegetales es una propiedad a tener en cuenta. El punto de congelación define la temperatura a la que un líquido pasa al estado sólido, con la consiguiente pérdida de propiedades refrigerantes. Según la única norma existente que especifica las propiedades de un aceite vegetal para su uso como fluido dieléctrico, la norma americana ASTM D6871-03, el punto de congelación debe ser como máximo de -10 °C. Por ello es importante que el fluido dieléctrico esté basado en aceites vegetales que aseguren la permanencia como líquido fluyente incluso cuando el fluido dieléctrico este sometido a temperaturas moderadamente bajas (menores que -15 °C). Habitualmente se utilizan aditivos para disminuir el punto de congelación y conseguir líquidos dieléctricos más resistentes a las bajas temperaturas. Por ejemplo se han venido utilizando aditivos como PMA (polimetacrilato), oligómeros y polímeros de acetato de polivinilo y/o oligómeros y polímeros acrílicos, dietilhexil adipato, polialquilmecrilato.

Otros factores problemáticos en las propiedades de los aceites vegetales son la presencia de agua, crecimiento microbiano, la presencia de sólidos, etc.

35 Pero de hecho uno de los problemas más importantes que presentan los aceites vegetales es el de la oxidación. Los aceites vegetales son normalmente susceptibles a la polimerización cuando se exponen al oxígeno. La exposición al oxígeno activa los enlaces no saturados presentes en los ácidos grasos de los triacilgliceroles de los aceites causando la polimerización oxidativa del aceite, con efectos potencialmente adversos sobre las propiedades del propio fluido dieléctrico. Su susceptibilidad a la oxidación es un fuerte obstáculo para su utilización como dieléctrico.

40 El problema de la oxidación de los aceites se ha solucionado habitualmente mediante la adición a los aceites de antioxidantes sintéticos como BHA (hidroanisol butilado), BHT (hidrotolueno butilado), TBHQ (butilhidroquinona terciaria), THBP (tetra-hidro-butro-fenona), palmitato de ascorbilo (aceite de romero), galato de propilo etc. Por otro lado, el problema de la oxidación de los fluidos dieléctricos basados en aceites vegetales se acentúa en aparatos eléctricos debido a la actividad catalítica del cobre o de otros metales presentes en este tipo de aparatos.

45 Todos los problemas anteriormente citados ya han sido planteados anteriormente en las patentes EP1365420, US 2004069975, US6613250, US6340658, US6645404, US6280659, JP2000090740 y JP2005317259, con soluciones dispares.

El documento US 2006/0030499 divulga composiciones de triglicérido alto oleico usadas como fluidos dieléctricos.

50 Los inventores de la presente invención proponen un líquido dieléctrico que aporta una solución técnica alternativa al problema de la oxidación y que proporciona unas características muy ventajosas al líquido para su aplicación como aislante y refrigerante de aparatos eléctricos.

La solución al problema de la oxidación del fluido dieléctrico de la invención proviene del uso de aceites con muy alto contenido en ácido oleico, y obtenidos por procedimientos de refinado que permiten conservar en un alto porcentaje los tocoferoles naturales presentes en dichos aceites vegetales, dado que los procedimientos tradicionales de refinado comportan la pérdida de una importante cantidad de sus tocoferoles. Un ejemplo de procedimiento apropiado para los fines de la presente invención viene descrito en la patente US 5928696. Los inventores han descubierto que determinados aceites vegetales con muy altos contenidos en ácido oleico y bajos contenidos en linoleico y que conserven en gran medida sus tocoferoles naturales tienen suficiente poder antioxidante para evitar

5 tener que añadir aditivos antioxidantes, como por ejemplo aditivos antioxidantes sintéticos no biodegradables, como se venía haciendo hasta ahora. Los tocoferoles, sin embargo, además de ser sustancialmente biodegradables, son sustancias presentes de forma natural en la composición de los aceites y que poseen importantes propiedades antioxidantes. Existen cuatro tipos de tocoferoles α -, β -, γ - y δ -tocoferol que poseen diferente poder antioxidante y que se presentan en diferentes proporciones dependiendo del tipo de aceite vegetal y de la variedad de la cual se obtenga.

Además para solucionar el problema de la aceleración de la oxidación por causa de la actividad catalítica de los metales, los inventores de la presente invención prevén la incorporación de desactivadores de metales como derivados de triazol, de benzotriazol, de dimercaptotiadiazol, etc.

10 Objeto de la invención

15 Un primer objeto de la invención es un fluido dieléctrico biodegradable exento de aditivos antioxidantes añadidos, sintéticos o no, que comprende un aceite o una mezcla de aceites vegetales con un contenido en ácido oleico (C18:1) superior al 75%, un contenido en tocoferoles naturales superior a 200 ppm y que incorpora un aditivo desactivador de metales en una proporción inferior al 1% en peso. A partir de ahora se denominará a este fluido dieléctrico, fluido de la invención.

Otro objeto de la invención es el uso del fluido de la invención como aislante y refrigerante de aparatos o equipos eléctricos.

Descripción detallada la invención

20 En un primer aspecto, la invención se refiere a un fluido dieléctrico biodegradable exento de aditivos antioxidantes sintéticos añadidos al mismo que comprende un aceite o una mezcla de aceites vegetales con un contenido en ácido oleico (C18:1) superior al 75%, caracterizado por tener un contenido en tocoferoles naturales superior a 200 ppm y un aditivo desactivador de metales en una proporción inferior al 1%.

En una realización preferida de la invención el contenido de tocoferoles naturales es superior a 300 ppm y en una realización aun más preferida es superior a 400 ppm.

25 En una realización preferida de la invención el contenido en ácido oleico del aceite o los aceites vegetales es superior al 80% y en una realización aun más preferida dicho contenido es superior al 90%.

30 Como en la mayor parte de las aplicaciones de los líquidos dieléctricos estos suelen estar en contacto con metales, el fluido dieléctrico incluye como aditivo un desactivador de metales para evitar que el cobre u otro metal en contacto con el aceite actúe como catalizador de las reacciones de oxidación del mismo. Por lo tanto, es adecuado incluir en la composición del líquido dieléctrico un desactivador de metales como por ejemplo cualquier derivado del triazol, del benzotriazol o del dimercaptotiadiazol.

Además, el fluido dieléctrico de la invención comprende preferiblemente:

- a) un contenido en ácido linoleico (C18:2) inferior al 3,5%
- b) un contenido en ácido linolénico (C18:3) inferior al 1%
- 35 c) un contenido en ácido palmítico (C16:0) inferior al 4%
- d) un contenido en ácido esteárico (C18:0) inferior al 2,5%

40 Se hacen especialmente adecuados para su uso como fluido dieléctrico de acuerdo con la presente invención aceites o mezclas de aceites de girasol, de colza, de soja, de algodón, de jojoba, de cártamo, de oliva o de orujo de oliva con alto contenido oleico, aunque la realización preferida de la invención supone el uso de aceite de girasol alto oleico. Estos aceites, además de niveles altos de ácido oleico, poseen de manera natural tocoferoles en una cantidad elevada que se pierden en gran parte en los procesos normales de refinado. El refinado de dichos aceites de acuerdo con procedimientos capaces de conservar en gran medida sus tocoferoles naturales contribuye a que estos aceites sean muy adecuados para su uso como fluidos dieléctricos sin peligro de oxidación de los mismos. Por ejemplo, los procedimientos descritos en la patente US 5928696 permiten obtener aceites con concentraciones de tocoferoles superiores a 400 ppm y con bajos contenidos en fosfátidos, ácidos grasos libres y ceras.

45 El aceite o aceites resultantes de los procedimientos citados pueden someterse a un proceso posterior de destilación a vacío, utilizando una combinación de calor y vacío, para eliminar una gran parte de su humedad. La deshumidificación del aceite es necesaria debido a que el aceite puede presentar un nivel inicial de humedad que lo hace inapropiado para ser utilizado como líquido dieléctrico. De esta forma, el aceite vegetal es procesado con objeto de eliminar la humedad excesiva hasta un nivel inferior a 50 ppm.

Los aceites así obtenidos se caracterizan por tener unos tiempos de inducción superiores a 25 hs en ensayo Rancimat (EN 14112) y un índice de biodegradabilidad superior al 99% después de 21 días (CEC-L-33-A-93). Es decir, usando los mencionados aceites o sus mezclas se consiguen fluidos dieléctricos de alta calidad y rendimiento excelente que satisfacen o exceden los estándares de seguridad y que a su vez no son tóxicos, son inocuos con el medioambiente y de menor coste que otros fluidos dieléctricos.

5

El fluido dieléctrico de la invención puede llevar además aditivos adicionales dependiendo del tipo de aplicación a la cual se le vaya a someter.

Para aplicaciones en ambientes donde la temperatura puede descender a temperaturas inferiores a -15 °C es recomendable añadir además un aditivo para disminuir el punto de congelación preferiblemente del tipo polialquilmecrilato. El uso de estos aditivos permite obtener fluidos dieléctricos con puntos de congelación igual o inferiores a -18° C.

10

El segundo aspecto de la invención se refiere al uso del fluido dieléctrico de la invención como aislante y refrigerante de aparatos o equipos eléctricos. Como se mencionaba anteriormente el fluido puede ser usado en celdas de maniobra y/o protección, transformadores, transformadores autoprotegidos con fusibles limitadores de corriente o centros de transformación con múltiples elementos de maniobra y múltiples dispositivos de protección.

15

Realización preferente de la invención

La especial composición en ácidos grasos de los triacilglicerolos de los aceites vegetales empleados y el proceso de obtención de los mismos, así como su secado final, confieren al líquido resultante unas propiedades físicas específicas que le hacen particularmente adecuado para su uso como líquido dieléctrico.

20 Un ejemplo preferido de líquido dieléctrico al que se refiere esta invención posee la siguiente composición:

Aceite de girasol de alto contenido en ácido oleico con:

a) tocoferoles naturales

	ppm
α-tocoferol	402,0
β-tocoferol	17,1
γ-tocoferol	8,6
δ-tocoferol	
Total	427,7

b) triacilglicerolos, con la siguiente composición de ácidos grasos

	%
C16:0	< 4,0
C18:0	< 2,5
C18:1	> 90
C18:2	< 3,5
C18:3	< 1,0

25

c) 5000 ppm de un aditivo desactivador de metales derivado de dimercaptotiadiazol (Additin RC 8210 de Rhein Chemie) que corresponde a menos de 1% peso del total de la composición.

El líquido dieléctrico con la composición arriba indicada tiene las siguientes propiedades:

30

ES 2 393 370 T3

Propiedad	Valor
contenido en agua	< 50 ppm
rigidez dieléctrica	> 40 kV
pto. combustión	> 350 °C
pto. inflamación (copa abierta)	> 300 °C
pto. congelación	< -15 °C
estabilidad a la oxidación - Rancimat EN14112 (110 °C, 10L/h aire)	> 25 hrs
estabilidad a la oxidación - Rancimat EN14112 (110 °C, 10l/h aire) con cobre(*)	> 6,5 hrs
(*) ensayo realizado introduciendo 1.144 cm ² /g de cobre en la muestra. Sin la presencia del desactivador de metales la estabilidad a la oxidación en presencia del cobre se reduce a 1,3 horas	

Opcionalmente, para algunas realizaciones más exigentes, en lugares donde los equipos eléctricos están sometidos a temperaturas extremadamente bajas, la temperatura de fluidez puede reducirse más añadiendo al aceite un aditivo para obtener un punto de congelación menor. De esta forma, pueden utilizarse aditivos comercialmente disponibles que sean compatibles con los aceites vegetales, como por ejemplo el producto conocido como Viscoplex 10-310.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Fluido dieléctrico biodegradable exento de aditivos antioxidantes sintéticos añadidos al mismo que comprende un aceite o una mezcla de aceites vegetales con un contenido en ácido oleico (C18:1) superior al 75%, con un contenido en tocoferoles naturales superior a 200 ppm y un aditivo desactivador de metales en una proporción inferior al 1%.
2. Fluido dieléctrico de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende un aceite o mezcla de aceites con un contenido en ácido oleico (C18:1) superior al 80%.
3. Fluido dieléctrico de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende un aceite o mezcla de aceites con un contenido en ácido oleico (C18:1) superior al 90%.
- 10 4. Fluido dieléctrico de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado porque** el contenido de tocoferoles naturales es superior a 300 ppm.
5. Fluido dieléctrico de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado porque** el contenido de tocoferoles naturales es superior a 400 ppm.
- 15 6. Fluido dieléctrico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** tiene un punto de fuego superior a 350 °C.
7. Fluido dieléctrico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el aceite o aceites vegetales comprenden:
- a) un contenido en ácido linoleico (C18:2) inferior al 3,5 %
 - b) un contenido en ácido linolénico (C18:3) inferior al 1 %
 - 20 c) un contenido en ácido palmítico (C16:0) inferior al 4 %
 - d) un contenido en ácido esteárico (C18:0) inferior al 2,5 %
8. Fluido dieléctrico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** el fluido dieléctrico comprende un aditivo para disminuir el punto de congelación.
- 25 9. Fluido dieléctrico de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** el aditivo es del tipo polialquil metacrilato.
10. Fluido dieléctrico de acuerdo con las reivindicaciones 8 y 9, **caracterizado por** tener un punto de congelación igual o inferior a -18 °C.
11. Fluido dieléctrico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el desactivador de metales es un derivado del triazol, de benzotriazol o dimercaptotiadiazol.
- 30 12. Fluido dieléctrico de acuerdo con la reivindicación 11 en el que el desactivador de metales es un derivado de dimercaptotiadiazol.
13. Fluido dieléctrico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el aceite o mezcla de aceites vegetales pueden ser de aceite de girasol, de colza, de soja, de algodón, de jojoba, de cártamo, de oliva o de orujo de oliva con alto contenido oleico.
- 35 14. Uso de un fluido dieléctrico de acuerdo con cualquiera de la reivindicaciones 1-13 como aislante y refrigerante de aparatos o equipos eléctricos.
- 40