



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2311250 C 2007/10/30

(11)(21) **2 311 250**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2000/06/06
(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2000/12/07
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2007/10/30
(30) Priorités/Priorities: 1999/06/07 (FR99 07 143);
2000/02/16 (FR00 01 880)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01B 3/22* (2006.01),
C08L 25/00 (2006.01), *C08L 91/00* (2006.01),
H01F 27/12 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
BERGER, NOELLE, FR;
COMMANDEUR, RAYMOND, FR
(73) Propriétaire/Owner:
ATOFINA, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION DIELECTRIQUE AYANT UNE ABSORPTION DE GAZ AMELIOREE
(54) Title: DIELECTRIC COMPOSITION WITH IMPROVED GAS ABSORPTION

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne une composition diélectrique ayant une absorption de gaz améliorée pour appareils électriques, comprenant de 99 % à 70 % en poids d'une huile minérale et de 1 % à 30 % en poids d'au moins une composition de polyarylalcanes.



ABRÉGÉ

L'invention concerne une composition diélectrique ayant une absorption de gaz améliorée pour appareils électriques, comprenant de 99 % à 70 % en poids d'une huile minérale et de 1 % à 30 % en poids d'au moins une composition de polyarylalcanes.

COMPOSITION DIELECTRIQUE AYANT UNE ABSORPTION DE GAZ AMELIOREE

5 La présente invention concerne une composition diélectrique à base d'huile minérale pour matériel électrique ayant une absorption de gaz améliorée.

 Les huiles minérales sont largement utilisées comme huiles isolantes dans différents matériels électriques tels que transformateurs,
10 condensateurs, et câbles.

 Ces huiles minérales comprennent des composés de natures différentes tels que chaînes paraffiniques, des composés cycliques saturés désignés naphténiques, des structures aromatiques dont les polyaromatiques condensés.

15 Les composés aromatiques donnent aux huiles minérales de meilleures propriétés diélectriques telle que meilleure tension de claquage ou des propriétés dites de gassing.

 L'absorption de gaz est caractéristique du comportement d'une huile sous champ électrique élevé.

20 En présence d'hydrogène gazeux, l'huile peut soit produire plus de gaz auquel cas, elle est dite "gas-evolving" (productrice de gaz), soit absorber l'hydrogène, elle est alors dite "gas-absorbing" (absorbeur de gaz).

 Il est recherché pour le matériel électrique des huiles dites "gas-absorbing".
25

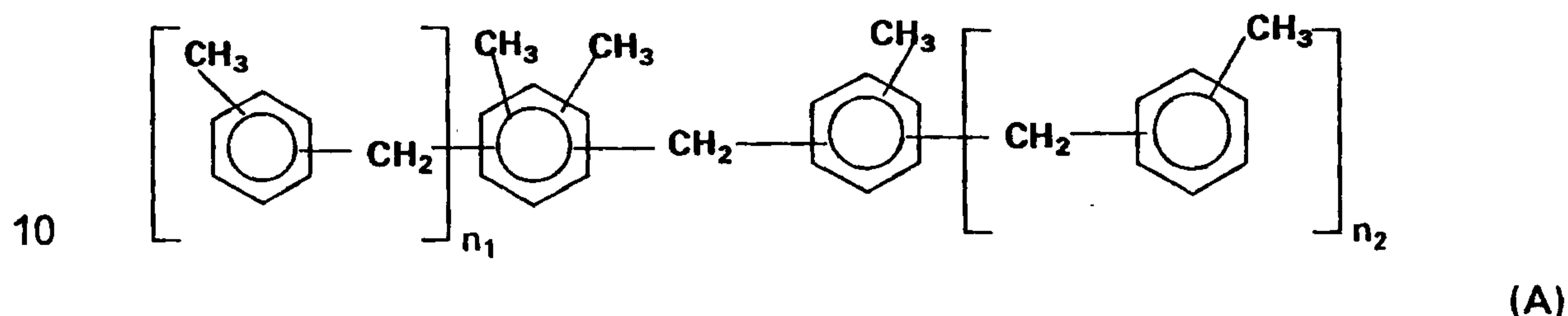
 Les polyaromatiques condensés sont de nature diverse et variée, mais la plupart sont considérés comme cancérigènes. Aussi, afin de réduire la teneur en polyaromatiques dans les huiles minérales, celles-ci subissent un traitement d'hydrogénation. Ce traitement cependant
30 présente l'inconvénient de faire disparaître totalement les autres aromatiques considérés comme peu toxiques.

 La demanderesse a constaté que l'utilisation de faibles quantités de composés de la famille des polyarylalcanes permettait d'améliorer la propriété d'absorption de gaz des huiles minérales.

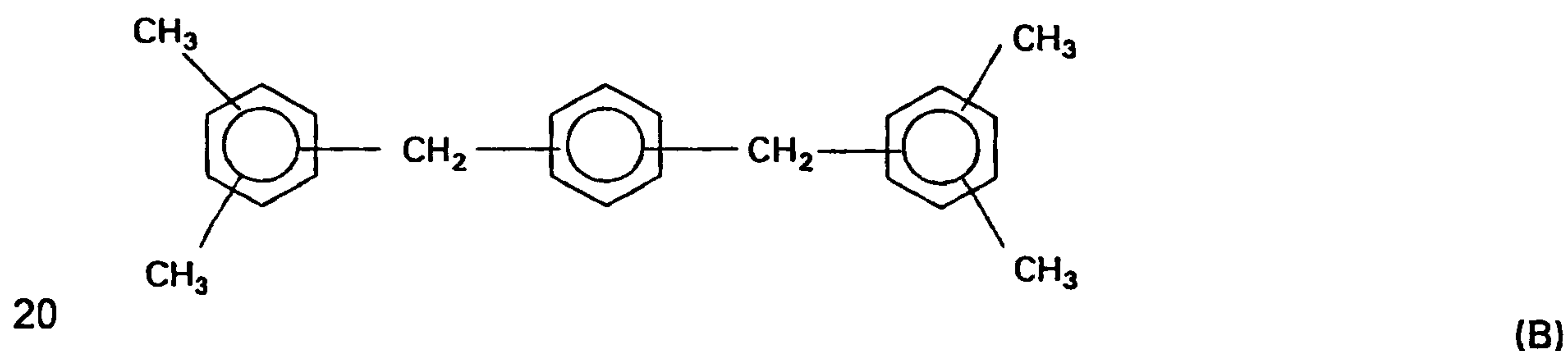
35 L'invention a donc pour objet une composition diélectrique pour appareils électriques, caractérisée en ce qu'elle comprend de 99 % à 70 % en poids et, de préférence, de 99 % à 80 % d'une huile minérale

et de 1 % à 30 % en poids et, de préférence de 1 % à 20 % d'au moins une composition de polyarylalcanes choisie parmi :

- les compositions (I) comprenant un mélange de produits de formule (A) :

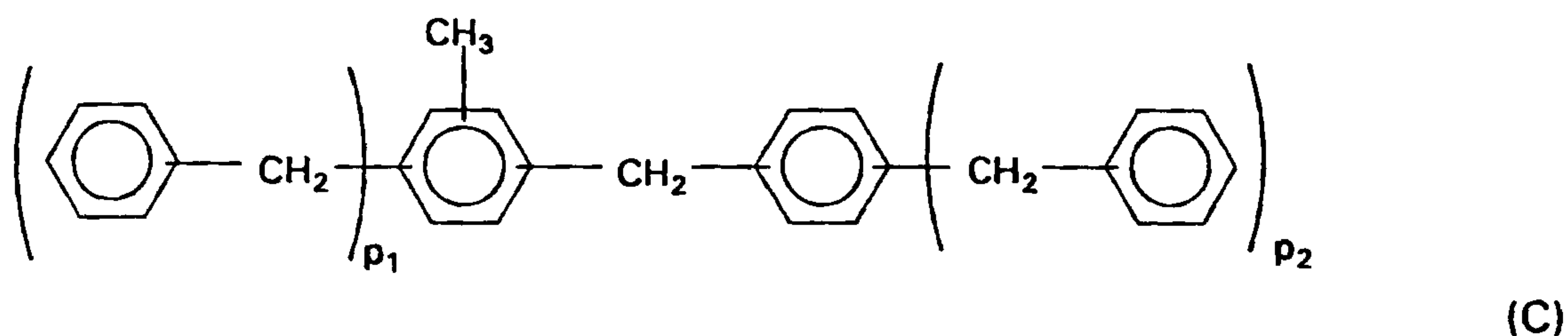


dans laquelle n_1 et $n_2 = 0$ ou 1 qui contient des produits (A) tels que $n_1 + n_2 = 0$ et des produits (A) tels que $n_1 + n_2 = 1$ et de produits de formule (B) :



- les compositions (II) comprenant un mélange de deux produits (C) et (D) dans lequel :

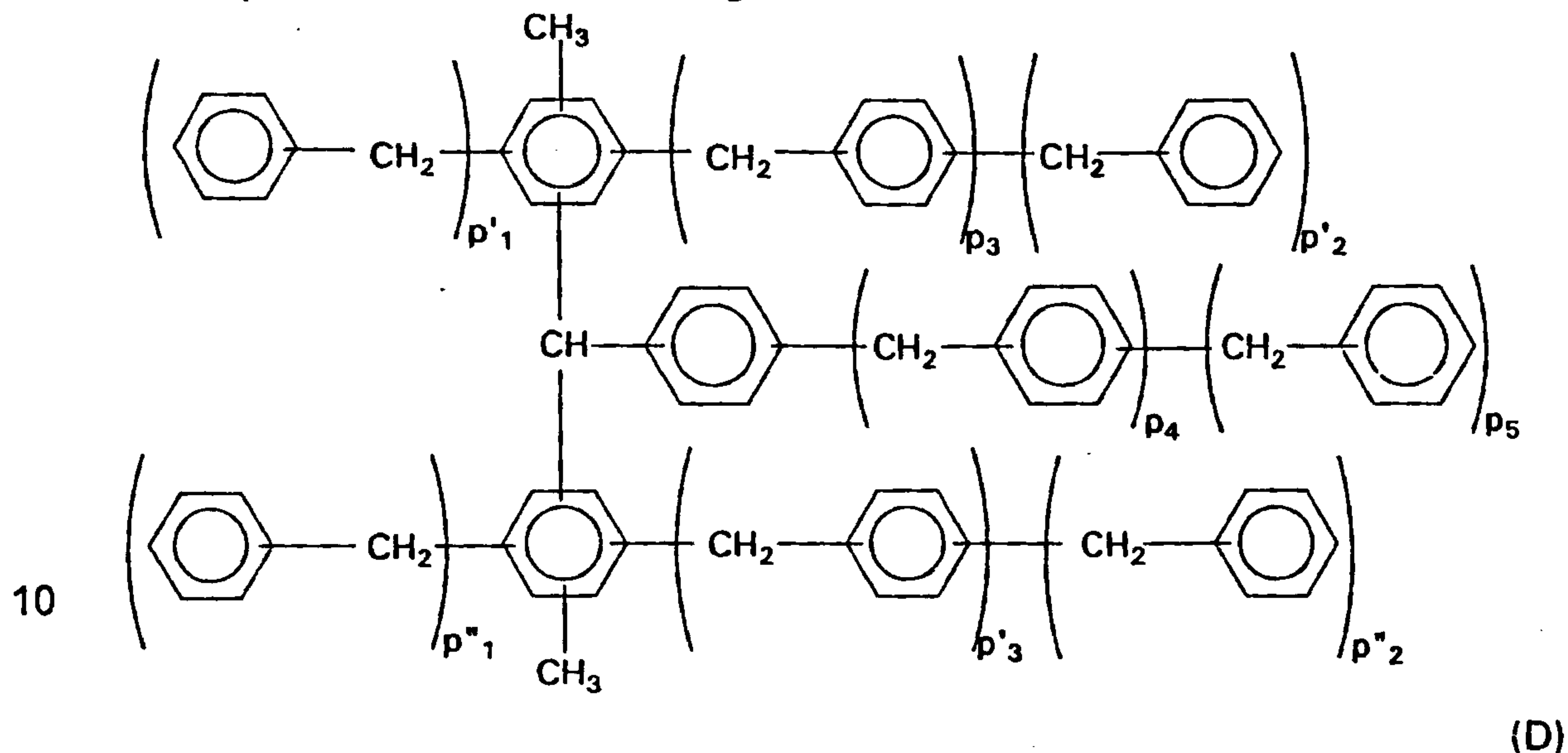
- ♦ le produit (C) est un mélange d'isomères de formule :



avec p_1 et $p_2 = 0, 1$ ou 2, sachant que $p_1 + p_2 \leq 3$, et

3

- ♦ le produit (D) est un mélange d'isomères de formule :



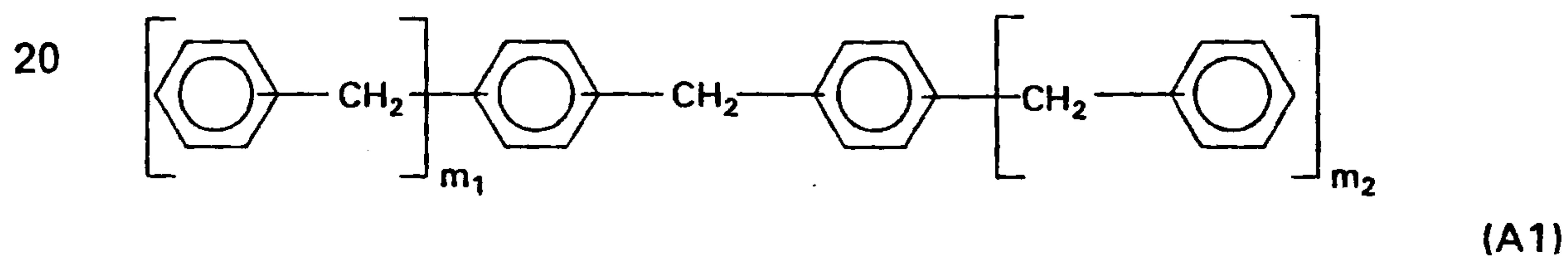
avec p'_1, p''_1 et $p_4 = 0, 1$ ou 2

p'_2, p''_2, p_3, p'_3 et $p_5 = 0$ ou 1

sachant que $p'_1 + p''_1 + p'_2 + p''_2 + p_3 + p'_3 + p_4 + p_5 \leq 2$,

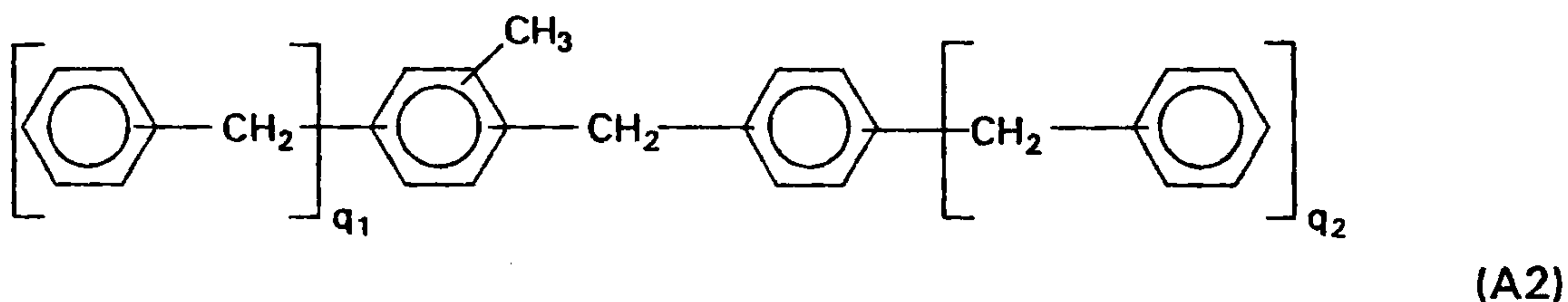
- les compositions (III) comprenant un mélange de deux produits (A1) et (A2), tels que :

- ♦ le produit (A1) est un mélange d'isomères de formule :



avec m_1 et $m_2 = 0, 1$ ou 2 sachant que $m_1 + m_2 \leq 3$,

- ♦ le produit (A2) est un mélange d'isomères de formule :

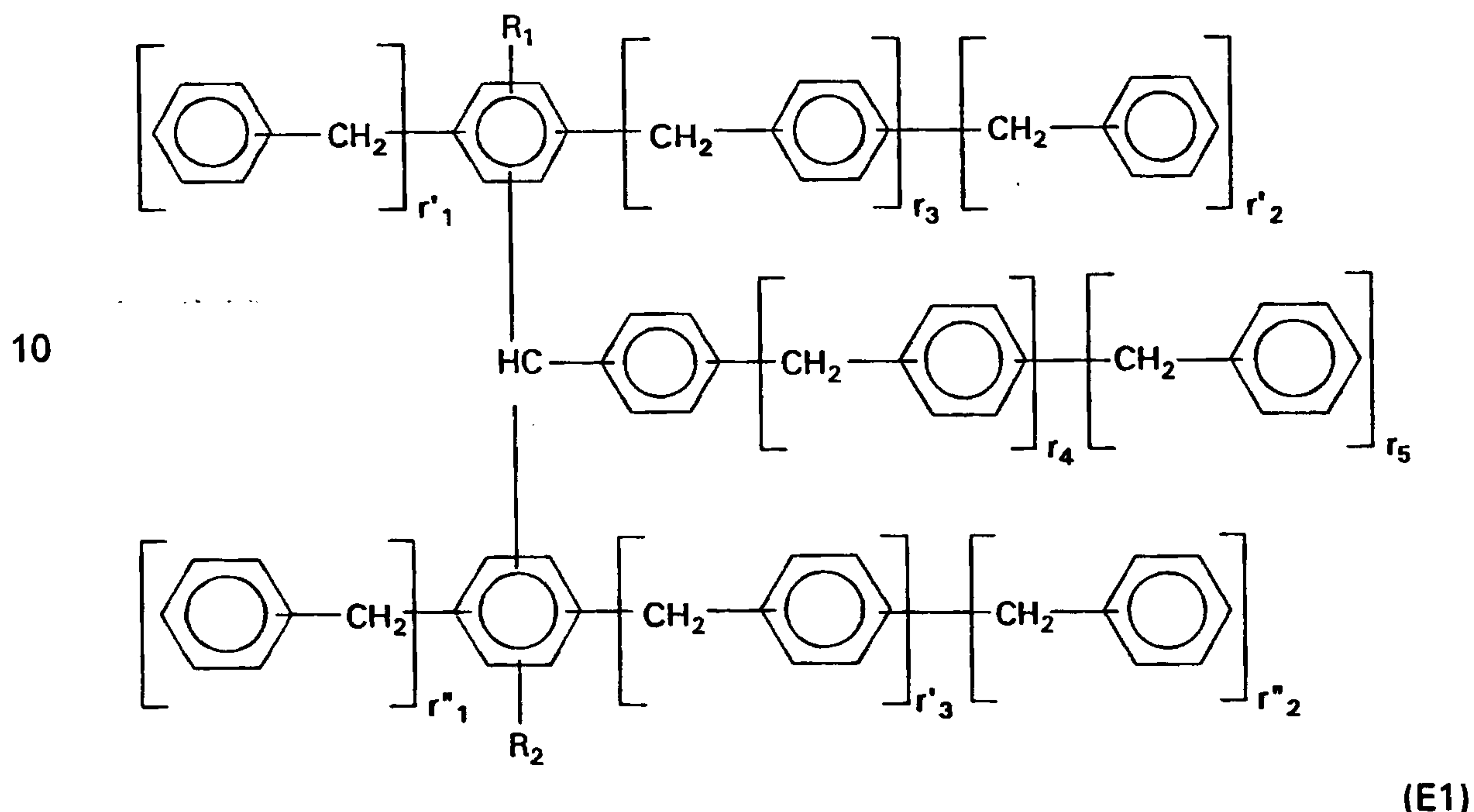


30 avec q_1 et $q_2 = 0, 1$ ou 2 sachant que $q_1 + q_2 \leq 3$,

l'un au moins des composés (A1) et (A2) comprenant un isomère ayant trois noyaux benzéniques, et

- les compositions (IV) comprenant les deux produits (A1) et (A2) et, en outre, au moins un composé choisi parmi les produits (E1), (E2) ou (E3) suivants :

- ♦ (E1) est un isomère ou un mélange d'isomères de formule :



avec r'_1, r''_1 et $r_4 = 0, 1$ ou 2

r'_2, r''_2, r_3, r'_3 et $r_5 = 0$ ou 1

sachant que $r'_1 + r''_1 + r'_2 + r''_2 + r_3 + r'_3 + r_4 + r_5$ est inférieur ou égal à 2 ,

R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène,

- ♦ (E2) est un isomère ou un mélange d'isomères de même formule générale que (E1), sauf que R_1 et R_2 représentent un méthyle et les coefficients r sont remplacés par s et ont la même signification,
- ♦ (E3) est un isomère ou un mélange d'isomères de même formule générale que (E1), sauf que R_1 et R_2 sont différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et les coefficients r sont remplacés par t et ont la même signification.

Selon la présente invention, les compositions (I) peuvent contenir du produit (A) à 2 noyaux, le (méthylbenzyl)xylène, et du produit (A) à 3 noyaux que l'on désigne par bis(méthylbenzyl)xylène. Ce produit (A) à 3 noyaux peut être du produit tel que $n_1 = 1$ et $n_2 = 0$, du produit tel que $n_1 = 0$ et $n_2 = 1$ ou un mélange de ces deux derniers. La composition de polyarylalcanes peut aussi contenir des produits tels que $n_1 = 1$ et $n_2 = 1$.

5

A titre d'illustration de compositions (I) utilisables selon la présente invention, on citera la composition de polyarylalcanes vendue par la Société ELF ATOCHEM S.A. sous la désignation JARISOL XX^{*} ayant une teneur pondérale en composés à 2 et 3 noyaux aromatiques supérieure à 99 %.

A titre d'illustration de compositions (II) utilisables selon la présente invention, on citera la composition de polyarylalcanes vendue par la Société ELF ATOCHEM S.A. sous la désignation JARYLEC C100^{*} qui est constitué essentiellement par 70 % à 80 % en poids d'un mélange d'isomères de benzyltoluène (produit (C), $p_1 = p_2 = 0$) et par 20 % à 30 % en poids d'isomères de dibenzyltoluène (produit (C), $p_1 = 1, p_2 = 0$ ou $p_1 = 0$ et $p_2 = 1$) et de ditolylphénylméthane (produit (D), $p'_1 + p''_1 + p'_2 + p''_2 + p_3 + p'_3 + p_4 + p_5 = 0$).

Ces compositions peuvent être obtenues par des procédés décrits dans les brevets EP 136 230-B1, EP 299 867-B1, EP 384 818-B1, EP 500 435-B1, qui consistent à effectuer la chloration du toluène ou du xylène puis d'effectuer une condensation de type Friedel et Crafts soit sur du toluène, soit sur du xylène (mélange d'isomères), soit sur un mélange toluène et xylène, soit sur du benzène, soit sur un mélange benzène et toluène. La réaction terminée, on élimine directement le ou les réactifs non transformés par distillation puis le produit brut peut être soumis à un traitement de déchloration tel que décrit dans le brevet EP 306 398-B1.

Ainsi, par exemple, les compositions (II) peuvent être obtenues par un procédé décrit dans le brevet EP 136 230-B1 qui consiste dans une première étape, à faire réagir du chlore sur du toluène par réaction radicalaire en présence de générateur de radicaux libres à une température comprise entre 50°C et 110°C puis dans une seconde étape, on soumet le produit de réaction de la première étape à une réaction de condensation avec le toluène en présence de FeCl_3 à une température comprise entre 50°C et 100°C.

Les compositions (I) peuvent être obtenues selon un procédé décrit dans le brevet EP 0 50 435-B1 qui consiste à réaliser la condensation du chlorure de (methyl)benzyl avec du xylène en présence de FeCl_3 .

Les compositions diélectriques selon l'invention présentent l'avantage d'avoir un comportement gazeux amélioré (gassing amélioré).

* (marques de commerce)

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

La propriété de "gassing" a été évaluée en utilisant la méthode décrite dans la norme 628 de la commission électrotechnique internationale (CEI).

- 5 Selon cette méthode, l'interface entre une colonne de liquide et un volume d'hydrogène est soumise à des décharges électriques entre 2 électrodes placées à des potentiels différents.

On suit l'évolution du volume gazeux en fonction du temps.

- 10 Le gassing, exprimé en $\mu\text{l}/\text{min}$, est positif si du gaz est libéré et est négatif si du gaz est absorbé.

Différents mélanges d'un huile minérale de type paraffinique "gas-evolving" et du produit JARISOL XX (ci-après désigné par XX), ont été préparés puis évalués selon la méthode CEI 628-A à 80°C.

Les résultats de gassing sont reportés dans le tableau 1.

15

COMPOSITION (% EN POIDS)		GASSING
Huile minérale	XX	EN $\mu\text{l}/\text{min}$
100 %	-	+ 5,4 :
98 %	2 %	- 5
95 %	5 %	- 12,8
90 %	10 %	- 22,7

TABLEAU 1

- Différents mélanges d'huiles minérales de type naphénique plus ou moins hydrogénées "gaz evolving" (gassing positif) et du produit JARYLEC C100 (ci-après désigné par C100) ont été préparés, puis évalués selon la méthode CEI 628-A- à 80°C.
- 20

Les résultats de gassing sont reportés dans le tableau 2.

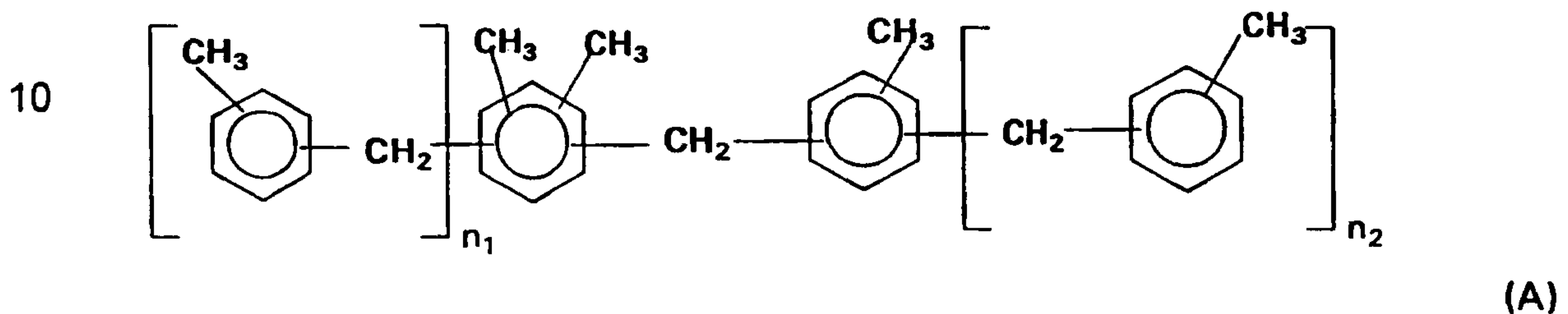
COMPOSITION (% EN POIDS)		GASSING
Huile minérale X	C100	(EN $\mu\text{L}/\text{MIN}$)
100 %		+ 3
99 %	1 %	+ 0,4
98 %	2 %	- 0,4
97 %	3 %	- 5
Huile minérale Y	C100	
100 %	-	+ 30
92 %	8 %	- 24

TABLEAU 2

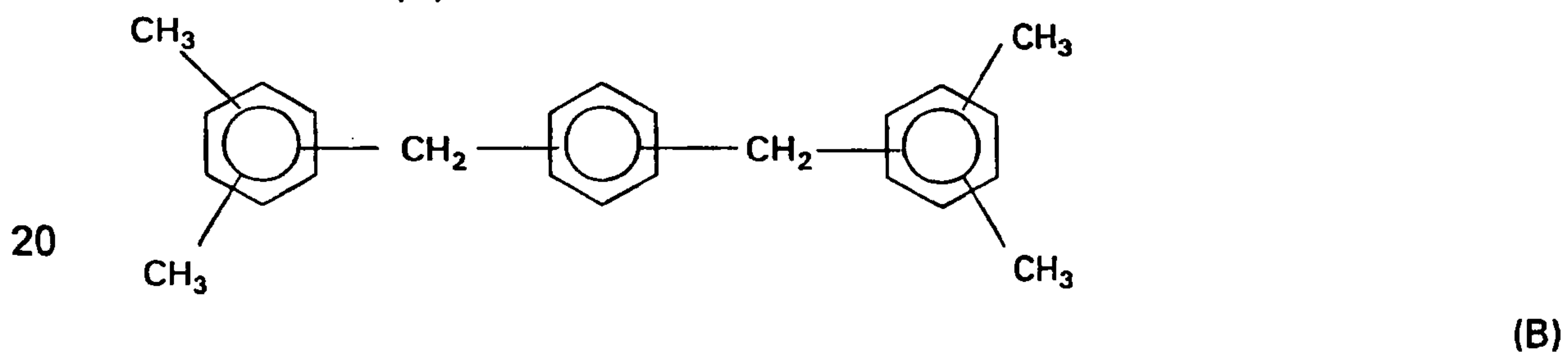
REVENDEICATIONS

1. Composition diélectrique pour appareils électriques, caractérisée en ce qu'elle comprend de 99 % à 70 % en poids d'une huile minérale et de 1 % à 30 % en poids d'au moins une composition de polyarylalcanes choisie parmi :

- les compositions (I) comprenant un mélange de produits de formule (A) :

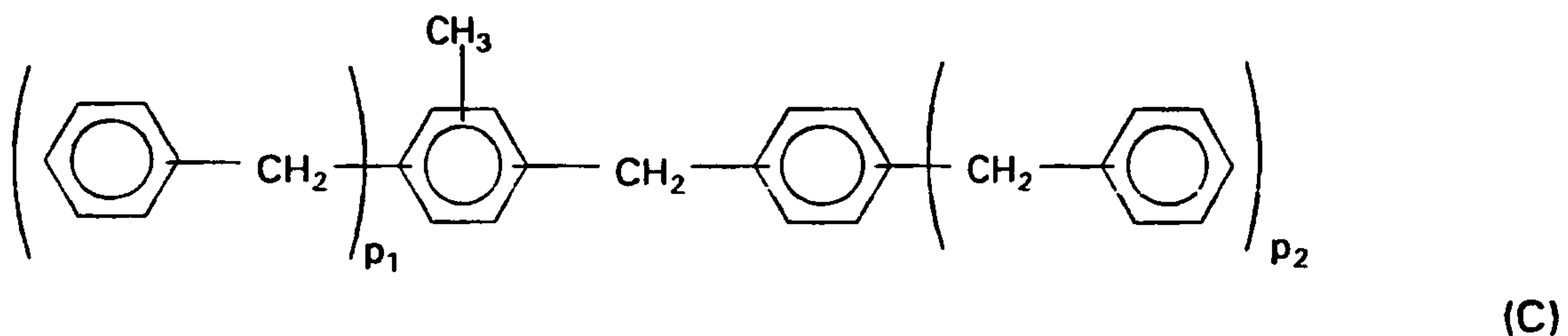


dans laquelle n_1 et $n_2 = 0$ ou 1 qui contient des produits (A) tels que $n_1 + n_2 = 0$ et des produits (A) tels que $n_1 + n_2 = 1$; et de produits de formule (B) :



- les compositions (II) comprenant un mélange de deux produits (C) et (D) dans lequel :

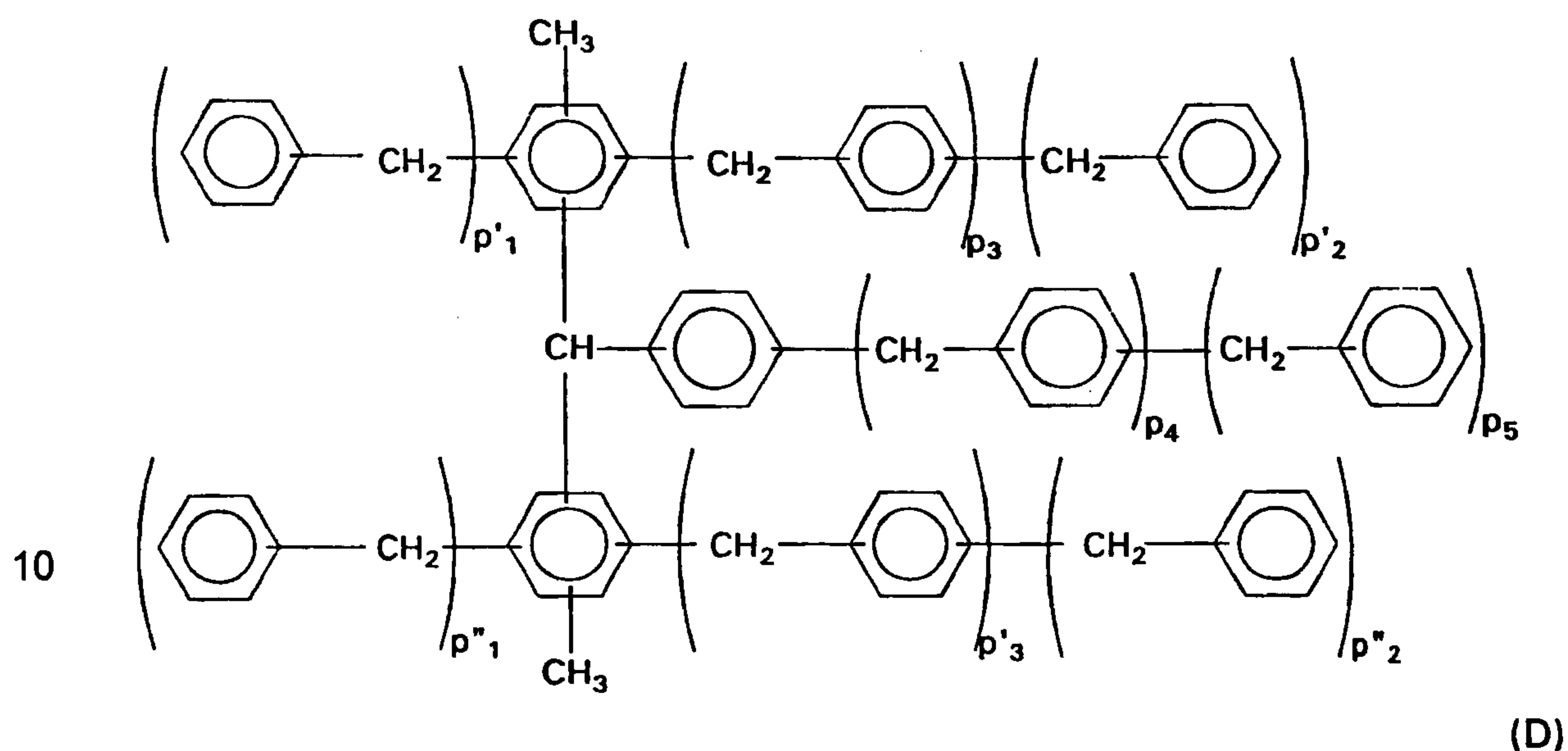
- ♦ le produit (C) est un mélange d'isomères de formule :



avec p_1 et $p_2 = 0, 1$ ou 2, sachant que $p_1 + p_2 \leq 3$, et

8

- ♦ le produit (D) est un mélange d'isomères de formule :



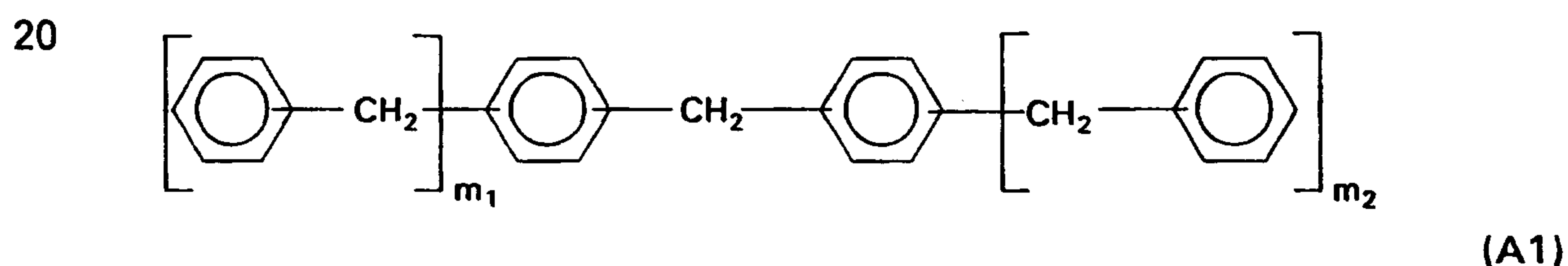
avec p'_1, p''_1 et $p_4 = 0, 1$ ou 2

p'_2, p''_2, p_3, p'_3 et $p_5 = 0$ ou 1

sachant que $p'_1 + p''_1 + p'_2 + p''_2 + p_3 + p'_3 + p_4 + p_5 \leq 2$,

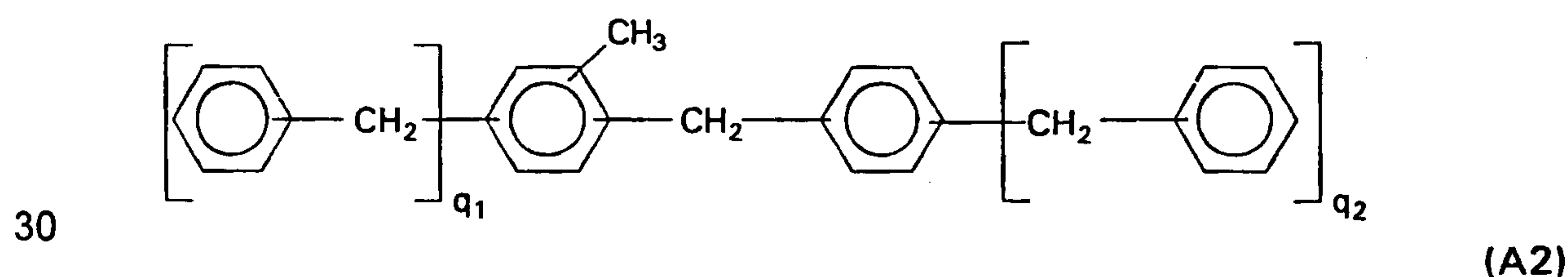
- les compositions (III) comprenant un mélange de deux produits (A1) et (A2), tels que :

- ♦ le produit (A1) est un mélange d'isomères de formule :



avec m_1 et $m_2 = 0, 1$ ou 2 sachant que $m_1 + m_2 \leq 3$,

- ♦ le produit (A2) est un mélange d'isomères de formule :

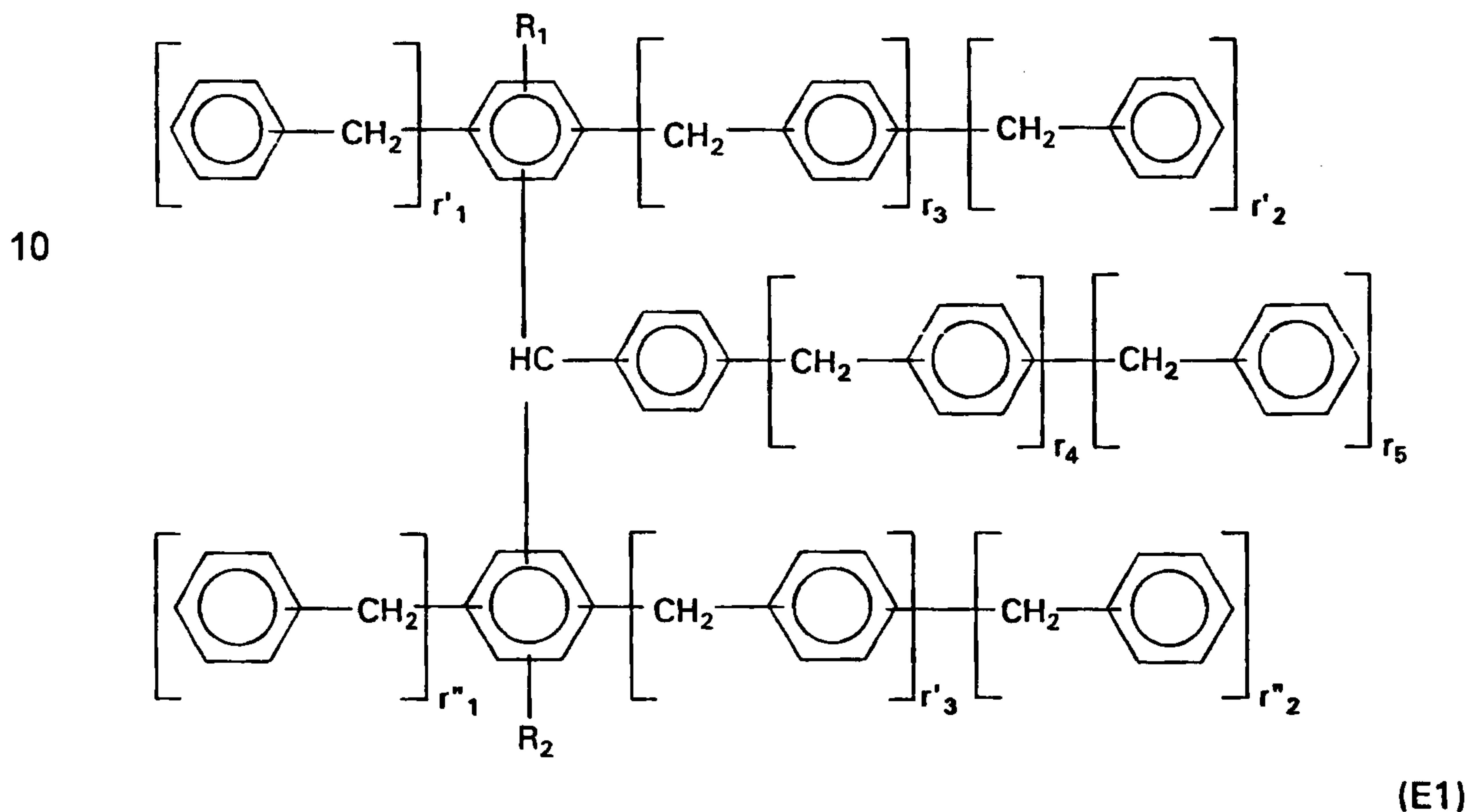


avec q_1 et $q_2 = 0, 1$ ou 2 sachant que $q_1 + q_2 \leq 3$,

9

l'un au moins des composés (A1) et (A2) comprenant un isomère ayant trois noyaux benzéniques, et
- les compositions (IV) comprenant les deux produits (A1) et (A2) et, en outre, au moins un composé choisi parmi les produits (E1), (E2) ou (E3) suivants :

- ♦ (E1) est un isomère ou un mélange d'isomères de formule :



avec r'_1, r''_1 et $r_4 = 0, 1$ ou 2

20 r'_2, r''_2, r_3, r'_3 et $r_5 = 0$ ou 1

sachant que $r'_1 + r''_1 + r'_2 + r''_2 + r_3 + r'_3 + r_4 + r_5$ est inférieur ou égal à 2 ,

R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène,

- ♦ (E2) est un isomère ou un mélange d'isomères de même formule générale que (E1), sauf que R_1 et R_2 représentent un méthyle et les coefficients r sont remplacés par s et ont la même signification,
- ♦ (E3) est un isomère ou un mélange d'isomères de même formule générale que (E1), sauf que R_1 et R_2 sont différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et les coefficients r sont remplacés par t et ont la même signification.

30

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les compositions (I) ont une teneur pondérale en composés à 2 et 3 noyaux aromatiques supérieure à 99 %.

3. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que les compositions (II) sont constituées essentiellement par 70 % à 80 % en poids d'un mélange d'isomères de benzyltoluène (produit (C), $p_1 = p_2 = 0$) et par 20 % à 30 % en poids d'isomères de dibenzyltoluène (produit (C) ; $p_1=1, p_2=0$ ou $p_1=0, p_2=1$) et d'isomères du ditolylphénylméthane (produit (D)).
- 5
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend de 99 % à 80 % en poids d'une huile minérale et de 1 % à 20 % en poids d'au moins une composition de polyarylalcanes choisie parmi les compositions (I), (II), (III) ou (IV).
- 10