

Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0153 266

Int.Cl.³

3(51) H 01 B 3/24

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

21) AP H 01 B/ 224 378	(22) 23.07.79	(44) 30.12.81
31) 78/22216;79/04259	(32) 27.07.78;20.02.79	(33) FR;FR

71) PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN;FR;
72) MATHAIS, HENRI;FR;COMMANDEUR, RAYMOND,CHEM.;FR;PONTOGLIO, ACHILLE,CHEM.;IT;
NEBEL, SERGIO,CHEM.;IT;
73) PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN;FR;
74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTRASSE 23/24

54) DIELEKTRISCHE FLUESSIGKEITEN

57)Die Erfindung betrifft neue dielektrische Flüssigkeiten der Formel I, wobei n, x, y und z die Werte 1 oder 2 haben. Die dielektrischen Flüssigkeiten können beispielsweise als Isolierflüssigkeiten für Transformatoren allein oder in Mischung mit einem oder mehreren Produkten der allgemeinen Formel II verwendet werden, wobei a zwischen 2 und 4, b zwischen 0 und 2 variiert und R ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist. -Formeln I und II-

Dielektrische Flüssigkeiten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung dielektrischer Flüssigkeiten auf der Basis von am Kern chlorierten alkylaromatischen Verbindungen, hergestellt ausgehend von Chlortoluolen oder Chloroxylenen oder Mischungen hiervon.

Die erfindungsgemäßen dielektrischen Flüssigkeiten werden angewandt als Isolierflüssigkeiten für Transformatoren oder als Isoliermaterial, wie zur Imprägnierung zwischen den Platten eines Kondensators.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bisher wurden Verbindungen auf der Basis von Polychlorbiphenylen zur elektrischen Isolierung von Geräten verwendet, da diese Verbindungen neben ihren elektrischen Eigenschaften bestimmte Vorteile besitzen, die sie zur Verwendung als dielektrische Flüssigkeiten geeignet machen. Hierzu gehören eine sehr große Temperatur- und Hydrolysestabilität, keine oder nur sehr geringe Entflammbarkeit, geringer Dampfdruck und relativ geringer Preis. Andererseits führt ihre nicht vorhandene biologische Abbaubarkeit zu einer Anreicherung in der Umwelt, wodurch ihr Anwendungsgeld beträchtlich eingeschränkt wird, was dazu geführt hat, daß bestimmte Länder die Verwendung gänzlich oder teilweise verboten haben. Des weiteren zeigen bei sehr tiefen Temperaturen ihre dielektrischen Eigenschaften einen rapiden Abfall, wodurch ihre Verwendung unter extrem kalten Bedingungen schwierig wird.

Andere Produkte wurden ebenfalls als dielektrische Flüssig-

224 378

24. 9. 80

57 943 11

- 2 -

keiten vorgeschlagen, beispielsweise diejenigen Ester, die in der BE-PS 2 322 435 vorgeschlagen sind, jedoch sind diese Ester leicht brennbar. Die in der BE-PS 2 273 351 beschriebenen Polychlorpolyphenylalkane werden aus Dihalogenalcanen, beispielsweise aus 1,1-Dichlorethan hergestellt und besitzen vom ökonomischen Standpunkt her kein Interesse.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuartigen dielektrischen Flüssigkeiten, welche außer günstigen elektrischen Eigenschaften sowie großer Temperatur- und Hydrolysestabilität, geringem Dampfdruck, keiner oder nur geringerer Entflammbarkeit und niedrigem Preis biologisch abbaubar sind und keine Umweltverschmutzung verursachen sowie universell anwendbar sind, auch bei tiefen Temperaturen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Produkte aufzuzeigen, die keinen Biphenylkern enthalten und Eigenschaften besitzen, die es ermöglichen, die Polychlorbiphenyle bezüglich ihrer dielektrischen Anwendung zu ersetzen, ohne daß die mit den letzteren verbundenen Nachteile vorhanden sind. Die Abwesenheit des Biphenylkerns und die Anwesenheit von Alkylgruppen an den aromatischen Kernen ist in bezug auf die biologische Abbaubarkeit günstig (vergleiche in diesem Zusammenhang G. Sundstrom, K. Olie und O. Hutzinger, Chemosphäre Nr. 213, S. 103 - 109, 1977).

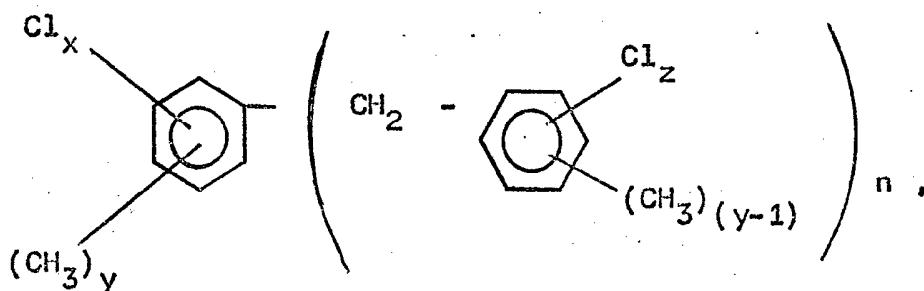
Erfindungsgemäß werden Produkte der folgenden allgemeinen Formel verwendet:

224 378

24. 9. 80

57 943 11

- 3 -

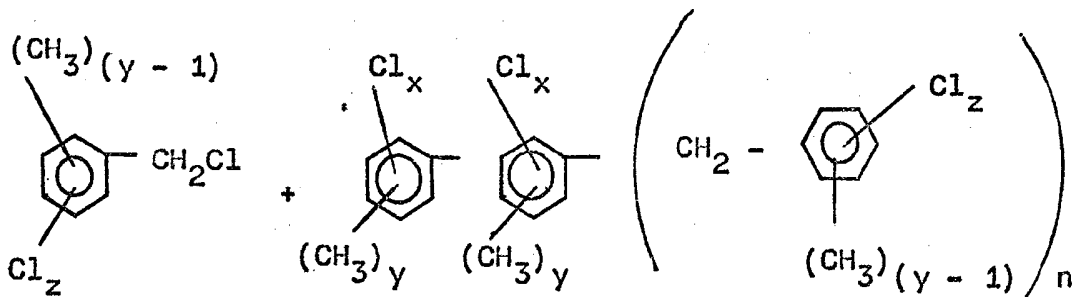


in der $n = 1$ oder 2 oder mehr,
 z und $x = 1$ oder 2 und
 $y = 1$ oder 2 ist.

Wenn $y = 1$ ist, handelt es sich um Chlortoluole, im Falle von $y = 2$ entspricht dies der Verwendung von Chloroxylenen.

Die Produkte werden aus einem Isomer von Chlortoluol oder Chloroxylen oder einer Mischung von Isomeren hergestellt, die man einer radikalartigen Chlorierung unterwirft, die in bekannter Weise durchgeführt wird, d. h. entweder photochemisch oder in Anwesenheit eines radikalerzeugenden Initiators. Diese Reaktion kann bei Temperaturen zwischen 0 und 150 °C und vorzugsweise zwischen 20 und 100 °C stattfinden. Der auf diese Weise erhaltenen Mischung wird dann ein Friedel-Craft-Katalysator, beispielsweise AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 , zugesetzt. Zwischen den gebildeten Chlorbenzylchloriden oder Methylchlorbenzylen und den Chlortoluolen oder Chloroxylenen im Überschuß findet eine Kondensation gemäß folgender Reaktion statt:

- 4 -



Diese Reaktion kann zwischen 20 und 100 °C stattfinden. Entsprechend dem Überschuß an vorhandenen Chlortoluolen oder Chloroxylenen ist der Anteil des Produkts, in dem $n = 1$ ist, mehr oder weniger groß; ein beträchtlicher Überschuß an Chlortoluolen oder Chloroxylenen begünstigt das Erhalten eines Produktes mit $n = 1$. Nach Abbau des Katalysators und Waschen der organischen Phase wird die Mischung einer Destillation unterworfen und das nichtreagierte Chlortoluol oder Chloroxylen wiedergewonnen, das in einem nachfolgenden Vorgang wieder verwendet werden kann. Die Mischung von Produkten mit $n = 1$ oder 2 wird dann durch Destillation getrennt.

Das Verfahren wird so ausgeführt, daß der Überschuß an Chlortoluol und/oder Chloroxylen, das während der Chlorierung nicht umgewandelt worden ist, 0,4- bis 40mal größer als die Menge an erhaltenen Chloriden von Chlorbenzyl oder Methylchlorbenzyl ist.

Die Rohstoffe für die Reaktion müssen einer vorherigen Reinigung mit Alkalien (NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 oder analogen Verbindungen von Calcium oder Kalium) bei einer Temperatur behandelt werden, die zwischen 20 und 350 °C, vorzugsweise zwischen 200 und 250 °C, liegt, wobei die Behandlungszeit entsprechend der gewählten Temperatur variiert. Manchmal kann auch eine nachfolgende Destillation vorteilhaft sein.

224 370

24. 9. 80

57 943 11

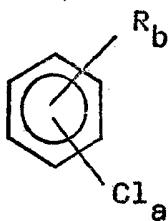
- 5 -

Nach dieser Vorbehandlung besteht die nachfolgende Reinigungsphase darin, entweder allein oder in Mischung Seifenerde oder aktivierte Tonerde in auf dem Sektor von dielektrischen Flüssigkeiten bekannter Weise zu verwenden.

Desgleichen können vorteilhafterweise Stabilisierungsmittel vom Epoxidtyp oder anderer Art, beispielsweise Tetraphenylzinn oder Anthracinonverbindungen, zugesetzt werden, die laufend verwendet werden.

Diese Zusätze sind allgemein Chlorwasserstoffsäureakzeptoren und werden in variablen Mengen zwischen 0,001 und 10 %, vorzugsweise 0,01 bis 0,3 %, zugesetzt.

Wenn die dielektrische Flüssigkeit als Isolierflüssigkeit für Transformatoren verwendet wird, ist es möglich und oft vorteilhaft, sie ohne Beeinträchtigung ihrer guten Eigenschaften mit Produkten zu mischen, die folgende allgemeine Formel besitzen:



in der $a = 2$ bis 4 ,

$b = 0$ bis 2 und

R ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist.

Von den Verbindungen, die unter diese allgemeine Formel fallen, verwendet man häufig Trichlor- oder Tetrachlorbenzole,

224 370

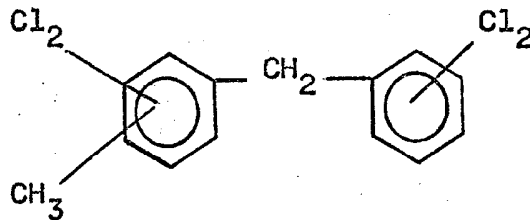
24. 9. 80

57 943 11

- 6 -

die einen genügend begrenzten Dampfdruck aufweisen und in einer Menge von 30 bis 60 Gew.-% der Mischung eingesetzt werden können.

Mit besonderem Vorteil wird als dielektrische Flüssigkeit folgende Verbindung angewandt:



in der $n = y = 1$ und $x = z = 2$ ist,
in einer Menge von 40 bis 70 % in Trichlorbenzol als kommerzielles Produkt folgender Zusammensetzung:

1,2,4-Isomer = 50 bis 85 %

1,2,3-Isomer = 50 bis 15 %.

Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Produkte im Vergleich zu Chlorbiphenylen verbesserte elektrische Eigenschaften bei sehr tiefen Temperaturen aufweisen, wodurch sie besonders bei extremen Bedingungen verwendbar sind.

Die erfindungsgemäßen Produkte besitzen ein erhöhtes dipolares Moment und eine gute chemische Stabilität, wenn sie einer chemischen Behandlung oder der Wirkung eines starken elektrischen Feldes ausgesetzt werden sowie eine gute Widerstandsfähigkeit gegen Entflammbarkeit oder Feuder, so daß sie als Isolierflüssigkeiten insbesondere für Transformatoren verwendbar sind.

Diese Eigenschaften schlagen sich in einem erhöhten Wert für die Dielektrizitätskonstante (oder die relative Dielektrizitätskonstante) in einem großen Temperaturbereich nieder, der den Normalbereich der Verwendung von dielektrischen Flüssigkeiten überdeckt, sowie in einem sehr niedrigen Wert für den Verlustfaktor.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

In ein Reaktionsgefäß von 6 l, ausgerüstet mit einem Rührwerk, einem Zuführrohr für Chlor und einer aktinischen Lampe der Firma Philips TLADK von 30 W, gibt man 5 080 g Orthochlortoluol (40 Mol). In 4 h führt man 568 g gasförmiges Chlor (8 Mol) ein und hält die Temperatur auf 70 °C. Das Reaktionsprodukt wird dann bis auf 100 ml dem Reaktionsgefäß entnommen, dem man 16 g FeCl₃ zusetzt. Das entnommene Produkt wird dann innerhalb von 2 h zugesetzt, während die Temperatur auf 30 °C gehalten wird. Am Ende der Reaktion erhitzt man während 15 min auf 100 °C. Das erhaltene Produkt wird unter Rühren mit 1 l 10%iger wäßriger Chlorwasserstoffsäure und danach zweimal mit 1 l Wasser gewaschen. Die auf diese Weise erhaltene organische Phase wird unter Vakuum von 15 mm Hg bis zu einer maximalen Temperatur von 200 °C in der Flüssigphase destilliert. Man erhält eine erste Fraktion von 2950 g Orthochlortoluol, das bei 45 °C destilliert.

224 370

24. 9. 80

57 943 11

- 8 -

Eine zweite Fraktion (Produkt A) destilliert bei 200 °C und umfaßt 1320 g einer Verbindung der allgemeinen Formel mit $n = 1$. Wenn man den Druck auf 0,1 mm Hg absenkt, erhält man eine zweite Fraktion von 480 g (Produkt B), die zwischen 210 und 245 °C destilliert und das Produkt mit $n = 2$ bildet. Es bleiben 140 g an schwereren Produkten mit $n > 2$ zurück.

Das Produkt A besitzt folgende Eigenschaften:

- Dichte (20 °C) = 1,210 g/cm³
- Viskosität (20 °C) = 15,17 cst
- Brechungsindex = 1,595
- Gefrierpunkt = < -50 °C
- Chlorgehalt = 28,1 % (theoretisch 28,3 %).

Dieses Produkt wird dann durch Zusatz von 2 Gew.-% Na₂CO₃ und Erhitzen während 4 h auf 200 °C gereinigt, wonach bei 15 mm Hg bei dieser Temperatur destilliert wird.

Nach der gewöhnlich bei dielektrischen Produkten vorgenommenen Behandlung (In-Berührung-bringen mit aktivierter Ton-erde und Filtrieren) wird dem Produkt 0,1 % Tetraphenylzinn zugesetzt, ein klassisches Stabilisierungsmittel für dielektrische Substanzen. Seine Dielektrizitätskonstante ϵ wird gemäß der Norm ASTM D 924 bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Frequenzen gemessen, wobei sich die Kurve gemäß Fig. 1 ergibt. Vergleichsweise wurde die gleiche Messung bei Trichlorbiphenyl durchgeführt, das in der gleichen Weise behandelt worden war. Das dabei erhaltene Resultat ist die Kurve von Fig. 2. Für Trichlorbiphenyl beobachtet man einen Abfall der Dielektrizitätskonstanten unterhalb von 300 kHz von -10 °C an. Für das Produkt A wird

224 370

24. 9. 80

57 943 11

- 9 -

dieser Abfall erst bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ unterhalb von 300 kHz beobachtet. Der Vergleich des Verlaufs des Verlustfaktors ($\text{tg } \delta$) (Fig. 3 und 4) (gemessen gemäß der Norm ASTM D 924) als Funktion der Temperatur für verschiedene Frequenzen zeigt einen beträchtlichen Unterschied im Verhalten des Produktes A (Fig. 3) in bezug auf Trichlorbiphenyl (Fig. 4).

Die Gesamtheit der Kurven ist für das Produkt A zu den tiefen Temperaturen hin verschoben. Während der Verlustfaktor bei einer Frequenz von 50 Hz für Trichlorbiphenyl bereits einen schnellen Anstieg bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigt, ist im Falle des Produktes A das Minimum bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ noch nicht einmal erreicht.

Die anderen Eigenschaften des Produktes A sind sehr ähnlich gegenüber denjenigen von Trichlorbiphenyl, wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht.

	Produkt A	Trichlorbiphenyl
Erweichungspunkt (ASTM D 7)	$-50\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$
Viskosität bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	15,17 cst	65 cst
spez. Widerstand bei $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ASTM D 1169)	$7.4 \cdot 10^{12}$ Ohm.cm	10^{12} Ohm. cm
dielektrische Durchschlagsfestigkeit (VDE 0 370)	320 kV x cm	200 kV x cm
Selbstentzündungstemperatur	-	-
Flammpunkt	$178\text{ }^{\circ}\text{C}$	$178\text{ }^{\circ}\text{C}$

224 378

24. 9. 80

57 943 11

- 10 -

Beispiel 2

Man arbeitet in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, jedoch ersetzt man das Orthochlortoluol durch eine Mischung von Isomeren von Dichlortoluol. Nach photochemischer Chlorierung und Kondensation bei einem Überschuß an Dichlortoluol führt die Destillation zu einer Hauptfraktion, die zwischen 230 und 255 °C unter 13 mm Hg destilliert und aus einer Mischung von Isomeren gebildet wird, die der allgemeinen Formel mit $n = 1$ und $x = z = 2$ entspricht. Das auf diese Weise hergestellte Produkt besitzt eine Dichte bei 20 °C von 1,372 g/cm³ und einen Chlorgehalt von 43,9 % (theoretisch 44,4 %).

Beispiel 3

Man arbeitet in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, ersetzt jedoch Orthochlortoluol durch Parachlortoluol. Nach der Reaktion erhält man durch Destillation eine Hauptfraktion, die zwischen 200 und 225 °C unter 21 mm Hg destilliert. Dieses Produkt ist eine Mischung von Isomeren der allgemeinen Formel mit $n = 1$ und $x = z = 1$. Die Dichte hiervon bei 20 °C beträgt 1,207 g/cm³ und der Chlorgehalt 28,0 % (theoretisch = 28,3 %).

Eine zweite Fraktion, die zwischen 200 und 250 °C unter 0,1 mm Hg destilliert, entspricht der allgemeinen Formel mit $n = 2$ und $x = z = 1$.

Beispiel 4

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wird auf eine Mischung von 50 % Orthochlortoluol und 50 % Parachlortoluol angewendet.

224 378

24. 9. 80

57 943 11

- 11 -

und ermöglicht es, eine Fraktion zu isolieren, die zwischen 200 und 230 °C unter 20 mm Hg destilliert und aus einer Isomerenmischung entsprechend der allgemeinen Formel mit $n = 1$ und $x = z = 1$ entspricht. Die Dichte dieses Produktes beträgt $1,207 \text{ g/cm}^3$ und der Chlorgehalt 27,9 % (theoretisch 28,3 %). Der Erstarrungspunkt liegt unter -25 °C . Eine zweite Fraktion, die zwischen 200 und 270 °C unter 0,1 mm Hg destilliert, entspricht der allgemeinen Formel $m n = 2$ und $x = z = 1$.

Beispiel 5

6,8 kg Dichlortoluol (erhalten durch begrenztes Chlorieren von Toluol in Anwesenheit von FeCl_3 bei 50 °C) wird in ein Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit einem Rührwerk, einer Abkühl- und Erwärmungseinrichtung und einer Einrichtung zum Einführen von Chlor gegeben, während ferner eine Einrichtung zum Ausscheiden von Chlorwasserstoffsäure über einen Kühler und eine aktinische Lampe vorgesehen sind. Die Temperatur wird auf 80 °C gebracht und Chlor in einer Menge von 100 g/h eingeführt. Am Ende von 5 h wird die Reaktion beendet. Die Mischung wird durch Stickstoff entgast und in einen Gießkolben umgefüllt, wobei man zu etwa 500 ml 16 g FeCl_3 zusetzt. Das Produkt wird dann erneut während 2 h in das Reaktionsgefäß zurückgegeben, wobei die Temperatur auf 80 bis 100 °C gehalten wird. Es ergibt sich eine überschüssige Abcheidung an Chlorwasserstoffsäure. Die Temperatur wird während zwei zusätzlicher Stunden aufrechterhalten. Die erhaltene Mischung wird mit heißem und dann mit kaltem Wasser gewaschen und die Dichlortoluole, die im Überschuß vorhanden sind, in einer Destillationskolonne mit 30 Platten unter einem Druck von 250 mm Hg abdestilliert, wonach der Druck

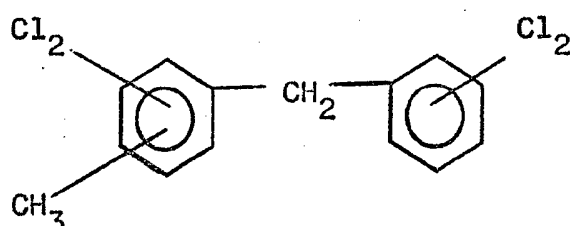
224 378

24. 9. 80

57 943 11

- 12 -

auf 10 mm Hg abgesenkt wird. Man isoliert eine Fraktion von 2240 g eines Produktes mit einem Siedepunkt zwischen 210 und 240 °C. Dieses Produkt enthält 44,3 % Chlor und entspricht der Formel:



Der auf diese Weise erhaltenen Fraktion setzt man 1833 g (d. h. 45 % der erhaltenen Mischung) an kommerziellem Trichlorbenzol zu, das aus einer Mischung folgender Isomere gebildet wird:

1,2,3-Trichlorbenzol	63 %
1,2,4-Trichlorbenzol	36 %
Tetrachlorbenzol	1 %.

Dann setzt man 4 g Tetraphenylzinn zu. Nach Reinigen in bekannter Weise durch aufeinanderfolgende Behandlungen mit aktivierter Tonerde werden die physikalischen und dielektrischen Eigenschaften der Mischung gemessen, die mit denjenigen einer Mischung von 70 % Askarel (klassische Mischung von Polychlorbiphenyl) und 30 % Trichlorbenzol verglichen werden.

224 370

24. 9. 80

57 943 11

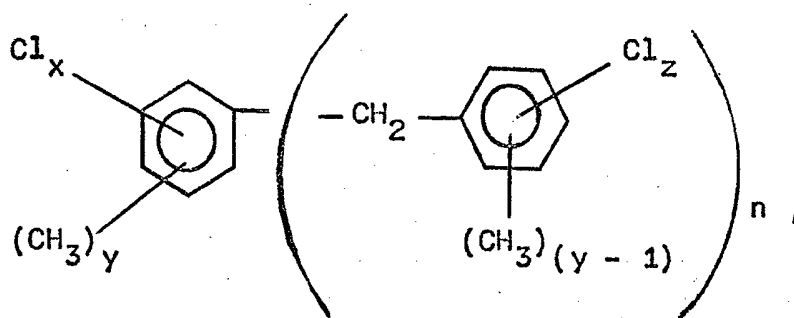
- 13 -

	Mischung gemäß Beispiel 5	Askarel Typ D
Dichte bei 20 °C	1,409	
Erweichungspunkt	< -55 °C	< -35 °C
Viskosität bei 20 °C	8,1 cst	18 bis 20 cst
Brenntemperatur	130 bis 145 °C	130 bis 145 °C
Flammpunkt	-	-
dielektrische Durchschlagsfestig- keit	280 kV/cm	200 kV/cm
Spez. Widerstand (500 V) (90 °C)	$10^{12} \Omega \times \text{cm}$	$10^{12} \times \text{cm}$
tg x 100 (90 °C - 50 Hz)	< 5	< 2
Dielektrizitäts- konstante (90° bis 50 Hz)	4,4	4,0 bis 4,1

Die Fig. 5 und 6 zeigen die Unterschiede zwischen der erhaltenen Mischung dieses Beispiels und Askarel Typ D in bezug auf den Verlustfaktor als Funktion der Temperatur und der Frequenz und die Fig. 7 und 8 die Unterschiede zwischen den Dielektrizitätskonstanten dieser Produkte.

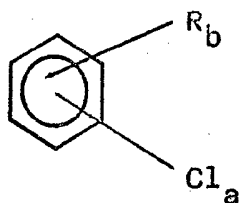
Erfindungsanspruch

1. Verwendung von dielektrischen Flüssigkeiten mit der allgemeinen Formel



in der n , x , y und z den Wert 1 oder 2 besitzen, gekennzeichnet dadurch, daß sie als isolierende Flüssigkeiten für Transformatoren oder als Isoliermaterial wie zur Imprägnierung zwischen den Platten eines Kondensators angewandt werden.

2. Verwendung der dielektrischen Flüssigkeiten nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Isolierflüssigkeiten für Transformatoren angewandt werden, in Mischung mit einer oder mehreren Substanzen folgender Formel:



(2),

in der a von 2 bis 4, b von 0 bis 2 variiert und R ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 Kohlen-

224 370

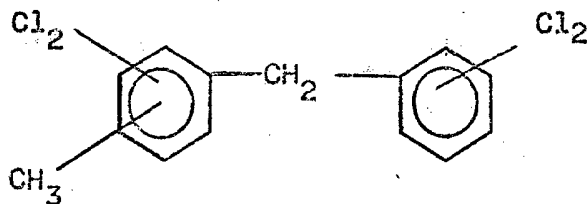
24. 9. 80

57 943 11

- 15 -

stoffatomen ist, wobei der Mischung ferner ein Säureakzeptor in Form eines epoxydierten Öls oder Tetraphenylzinn in einer Menge zwischen 0,01 und 10 %, vorzugsweise 0,01 bis 0,3 %, zugesetzt ist.

3. Verwendung nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß die dielektrische Flüssigkeit nach Punkt 1 in einer Menge von 20 bis 80 % in der Mischung vorhanden ist.
4. Verwendung nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß die dielektrische Flüssigkeit nach Punkt 1 folgende Verbindung ist:



in der $n = y = 1$ und $x = z = 2$ ist,
in einer Menge von 40 bis 70 % in Trichlorbenzol als
kommerzielles Produkt folgender Zusammensetzung:

1,2,4-Isomer	= 50 bis 85 %
1,2,3-Isomer	= 50 bis 15 %.