[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08L 91/00
H01B 1/00

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 00121757.7

[43]公开日 2001年4月25日

[11]公开号 CN 1292402A

[22]申请日 2000.6.7 [21]申请号 00121757.7

[30]优先权

[32]1999.6.7 [33]FR [31]99/07143

[32]2000.2.16 [33]FR [31]00/01880

[71]申请人 阿托菲纳公司

地址 法国普托

[72]发明人 N·伯格

R·科曼多尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

权利要求书3页 说明书6页 附图页数0页

[54]发明名称 具有改善气体吸收作用的电介质组合物

[57]摘要

本发明涉及一种电气装置用的具有改善气体吸收作用的电介质组合物,其中含有99%－70%重量比的矿物油和1%－30%重量比的至少一种聚芳基烷烃组合物。

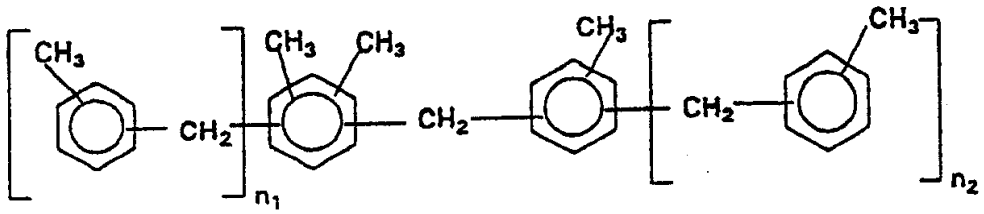
ISSN1008-4274

00.06.23

权 利 要 求 书

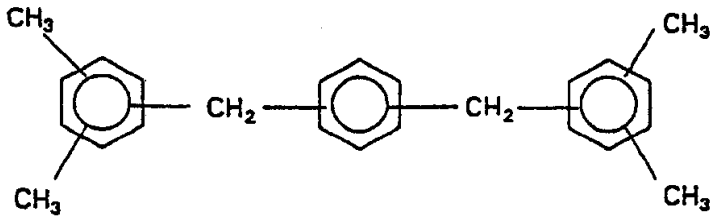
1. 用于电气装置的电介质组合物,特征在于其含有 99%-70%重量的矿物油和 1%-30%重量的至少一种选自下面的聚芳基烷烃组合物:

–含有式(A) 和式（B）产物的一种混合物的组合物(I):



(A)

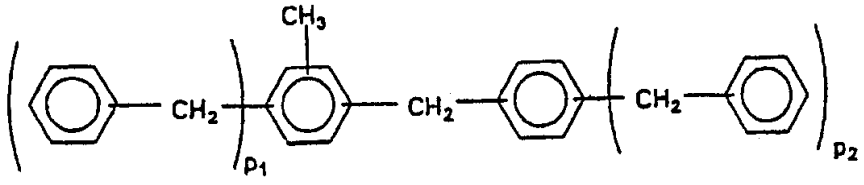
其中 n_1 和 n_2=0 或 1,含有产物(A),如 $n_1+n_2=0$，含有产物(A),如 $n_1+n_2=1$，和式（B）产物:



(B)

-含有两种产物(C)和(D)的一种混合物的组合物(II),其中:

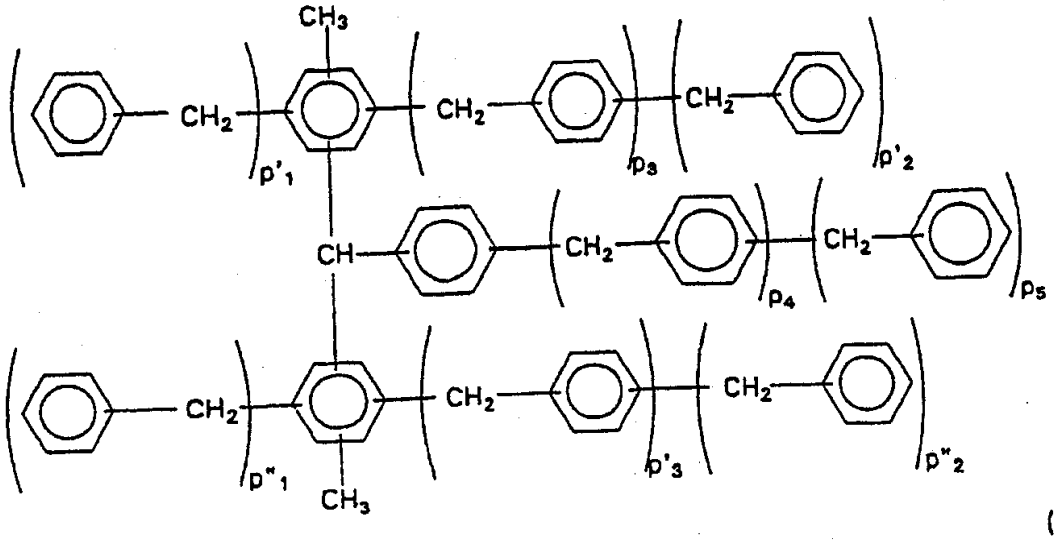
◆产物(C)是下式异构体的一种混合物:



(C)

其中 p_1 和 p_2=0,1 和 2,已知 $p_1+p_2\leq 3$,和

◆产物(D)是下式异构体的一种混合物:



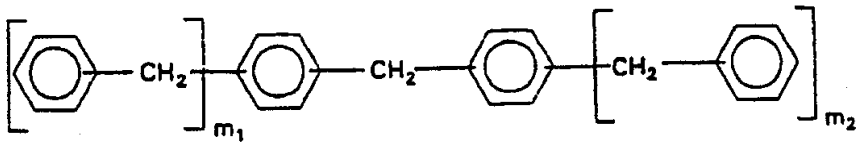
(D)

其中 p'_1、 p''_1和 p_4=0、1 和 2,

p'_2、 p''_2、p_3和 p_5=0 和 1,已知 $p'_1+p''_1+p'_2+p''_2+p_3+p'_3+p_4+p_5 \leq 2$。

-含有两种产物(A1)和(A2)的一种混合物的组合物(III),如:

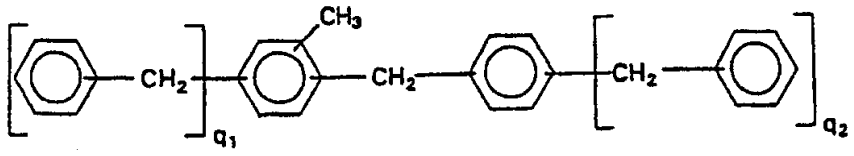
◆产物(A1)是下式异构体的一种混合物:



(A1)

其中 m_1和 m_2=0、1 或 2,已知 $m_1+m_2 \leq 3$,

◆产物(A2)是下式异构体的一种混合物:



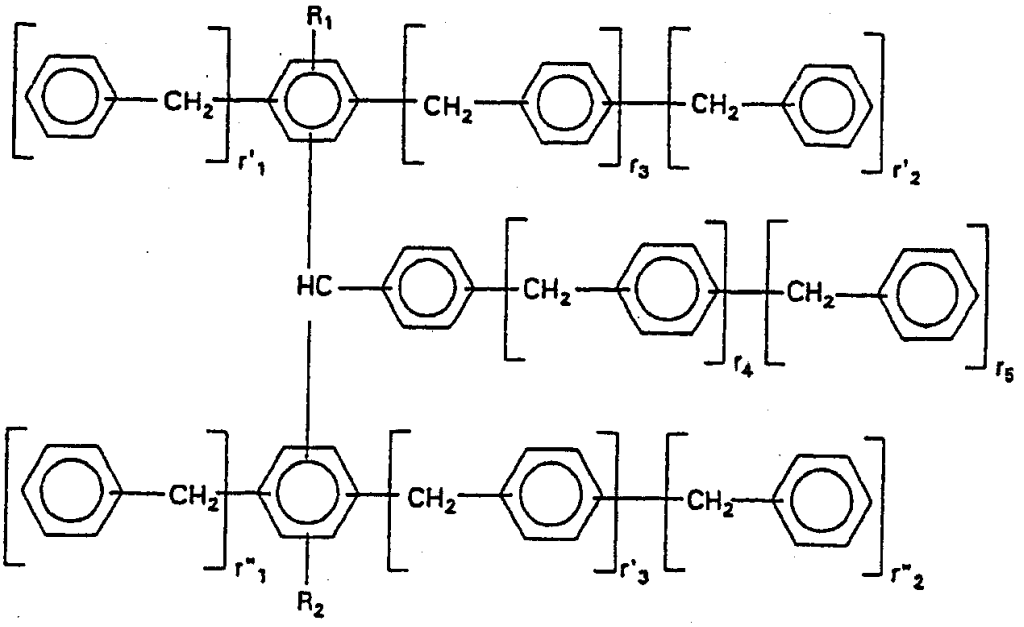
(A2)

其中 q_1和 q_2=0、1 或 2,已知 $q_1+q_2 \leq 3$,

化合物(A1)和(A2)之一至少是具有三个苯环的一种异构体。

-含有两种产物(A1)和(A2),另外还含有至少一种选自下面的产物(E1)、(E2)或(E3)化合物的组合物(IV):

◆ (E1)是下式中一种异构体或多种异构体的一种混合物:



(E1)

其中 r'_1、 r''_1 和 r_4=0、1 或 2

r'_2、 r''_2、r_3、r'_3 和 r_5=0 和 1,已知 $r'_1+r''_1+r'_2+r''_2+r_3+r'_3+r_4+r_5\leq 2$,

R_1 和 R_2 代表氢原子。

◆ (E2)是与和通式(E1)一样的一种异构体或多种异构体的一种混合物,除了 R_1 和 R_2 代表甲基和系数 r 被 s 置换并且具有相同的意义。

◆ (E3)是与和通式(E1)一样的一种异构体或多种异构体的一种混合物,除了 R_1 和 R_2 是不同的，并且代表氢原子或甲基,和系数 r 被 t 置换并且具有相同的意义。

2. 权利要求 1 所述的组合物,特征在于组合物(I) 中 2 和 3 个芳香环化合物的重量含量大于 99%。

3. 权利要求 1 所述的组合物,特征在于组合物(II)主要由 70%-80%重量的苄基甲苯异构体(产物(C),$p_1=p_2=0$)和 20%-30%重量的二苄基甲苯异构体(产物(C),$p_1=1$、$p_2=0$ 或 $p_1=0$、$p_2=1$)和二甲苯基苯基甲烷异构体（产物 D）的一种混合物组成。

4. 权利要求 1-3 任一权利要求所述的组合物,特征在于其含有 99%-80%重量的矿物油和 1%-20%重量的选自组合物(I)、(II)、(III)或(IV)的聚芳基烷烃中至少一种组合物。

00.06.23

说　　明　　书

具有改善气体吸收作用的电介质组合物

本发明涉及一种电气装置用具有改善气体吸收作用的以矿物油为主要成分的电介质组合物。

矿物油在不同的电气装置，例如变压器、电容器和电缆中被广泛用作绝缘油。

这些矿物油含有不同类型的化合物,例如链烷烃、饱和的环化合物、指环烃化合物或包括缩合的聚芳烃型芳香结构的化合物。

芳烃化合物使矿物油具有更好的电介质特性,例如更好的击穿电压或者称之为气体释吸的特性。

气体吸收作用是矿物油在高压电场下所表现的特性。

在气体氢存在下，或者该油可以产生更多的气体,这种情况被称之为“气体-释放”（气体的产生剂）,或者该油可以吸收氢气，被称之为“气体-吸收”（气体的吸收剂）。

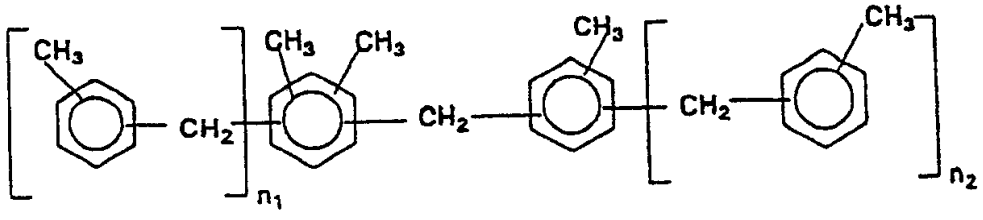
电气材料所期望的是一些称之为“吸收气体”的油。

缩合的聚芳烃种类不同且多种多样,但是大多数被认为是致癌的。因此,为了减少矿物油中聚芳烃的含量,要对其进行氢化处理。然而，这种处理存在的缺点是完全消除被认为毒性小的其它芳烃。

本申请人发现使用少量聚芳基烷烃族的化合物可以改善矿物油的气体吸收特性。

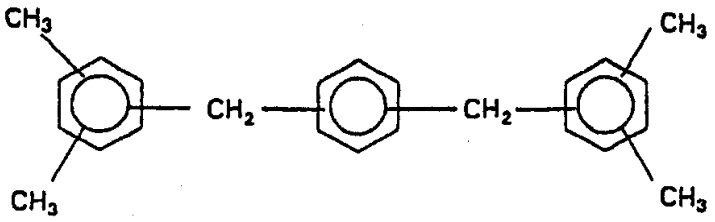
因此，本发明的目的是提供一种电气装置用的电介质组合物,特征在于其含有 99%-70%重量的,优选 99%-80%的矿物油和 1%-30%重量的,优选 1%-20%至少一种选自下面的聚芳基烷烃组合物:

-含有式(A)和式（B）产物的一种混合物的组合物(I):



(A)

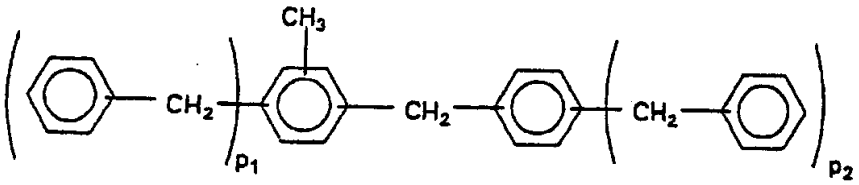
其中 n_1 和 n_2=0 或 1,含有产物(A),如 n_1+n_2=0，含有产物(A),如 n_1+n_2=1，和式（B）产物:



(B)

-含有两种产物(C)和(D)的一种混合物的组合物(II),其中:

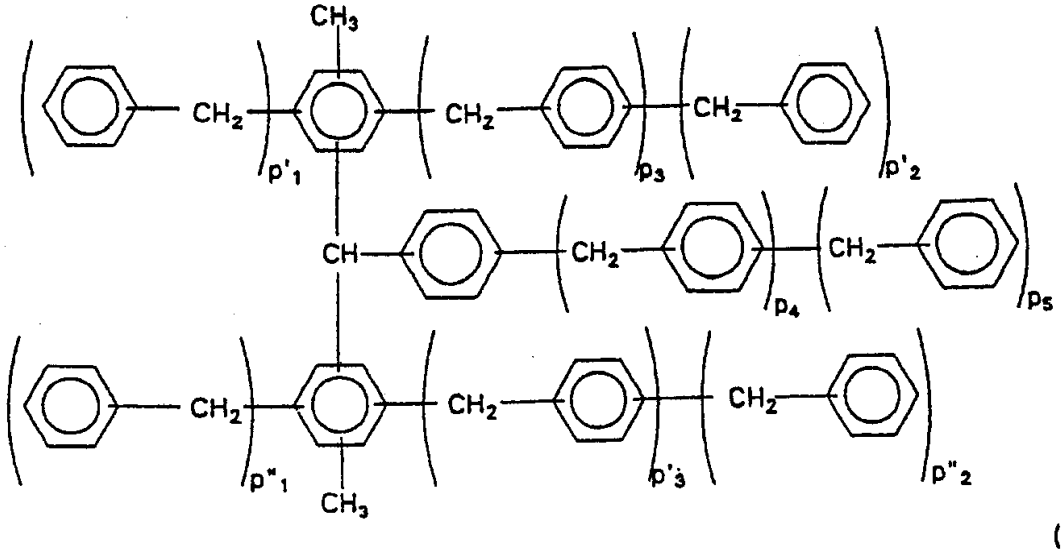
◆产物(C)是下式异构体的一种混合物:



(C)

其中 p_1 和 p_2=0、1 和 2,已知 $p_1+p_2\leq 3$,和

◆产物(D)是下式异构体的一种混合物:



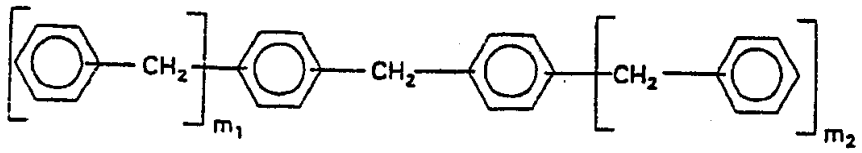
(D)

其中 p'_1、 p''_1 和 p_4=0、1 和 2,

p'_2、 p''_2、p_3 和 p_5=0 和 1,已知 $p'_1+p''_1+p'_2+p''_2+p_3+p'_3+p_4+p_5\leq 2$。

-含有两种产物(A1)和(A2)的一种混合物的组合物(III),如:

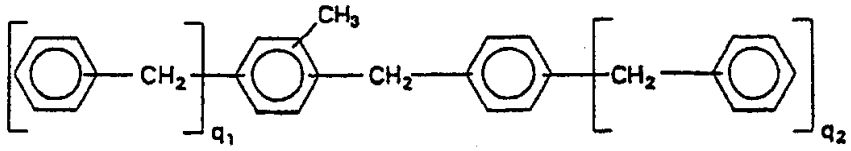
◆产物(A1)是下式异构体的一种混合物:



(A1)

其中 m_1 和 m_2=0、1 或 2,已知 $m_1+m_2 \leq 3$,

◆产物(A2)是下式异构体的一种混合物:



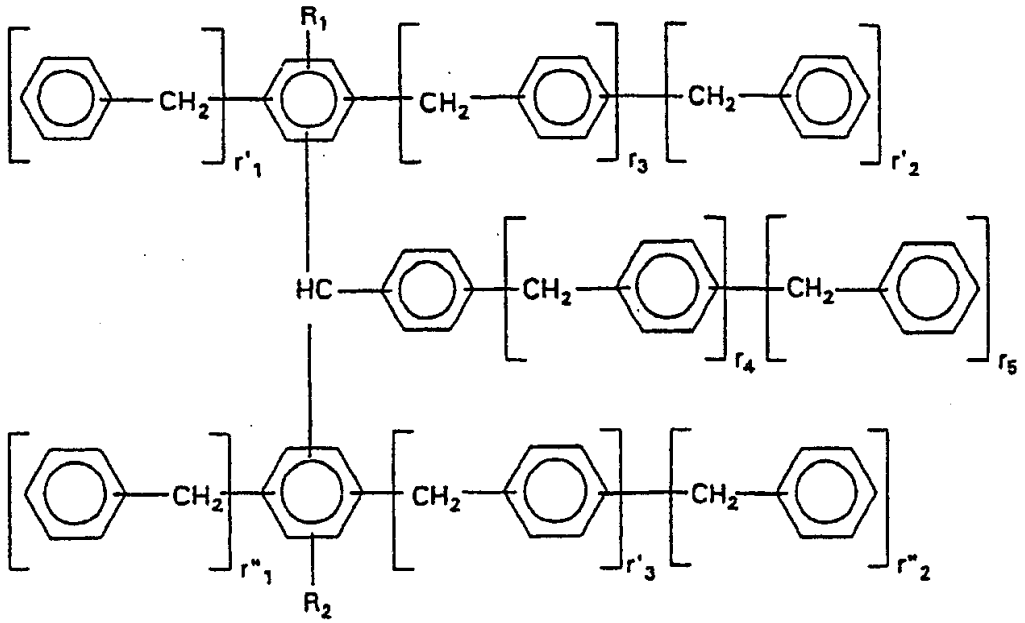
(A2)

其中 q_1 和 q_2 =0、1 或 2,已知 $q_1+q_2 \leq 3$,

化合物(A1)和(A2)之一至少是含有具有三个苯环的异构体。

-含有两种产物(A1)和(A2),另外还含有至少一种选自下面的产物(E1)、(E2)或(E3)化合物的组合物(IV):

◆ (E1)是下式一种异构体或多种异构体的一种混合物:



(E1)

其中 r'_1、 r''_1 和 r_4=0、1 或 2

r'_2、 r''_2、r_3、r'_3 和 r_5=0 和 1,已知 $r'_1+r''_1+r'_2+r''_2+r_3+r'_3+r_4+r_5 \leq 2$,

R_1 和 R_2 代表氢原子。

◆ (E2)是与和通式(E1)一样的一种异构体或多种异构体的一种混合物,除了 R_1 和 R_2 代表甲基和系数 r 被 s 置换并且具有相同的意义,

◆ (E3)是与和通式(E1)一样的一种异构体或多种异构体的一种混合物,除了 R_1 和 R_2 是不同的，并且代表氢原子或甲基,和系数 r 被 t 置换并且具有相同的意义。

根据本发明,组合物(I)可以含有 2 个环，指(甲基苄基)二甲苯的产物(A)和含有 3 个环，指二(甲基苄基)二甲苯的产物(A)。包含 3 个环的产物(A)可以是 n_1=1 和 n_2=0 的产物, n_1=0 和 n_2=1 的产物,或者最后两种产物的混合物。聚芳基烷烃组合物也可以含有 n_1=1 和 n_2=1 的产物。

作为本发明可使用的组合物(I)的具体例子，可以列举 ELF ATOCHEM S.A. 公司以 JARISOL XX 商品名出售的聚芳基烷烃组合物,所包含的 2 和 3 个芳香环化合物的重量含量大于 99%。

作为本发明可使用的组合物(II)的具体例子，可以列举 ELF ATOCHEM S.A. 公司以 JARYLEC C100 商品名出售的聚芳基烷烃组合物,其主要由 70%-80%重量的苄基甲苯异构体(产物(C),p_1=p_2=0)和 20%-30%重量的二苄基甲苯异构体(产物(C),p_1=1,p_2=0 或 p_1=0,p_2=1)和二甲苯基苯基甲烷异构体(产物(D),$p'_1+p''_1+p'_2+p''_2+p_3+p'_3+p_4+p_5$=0)的一种混合物组成。

这些组合物可以通过欧洲专利文献 EP136230-B1,EP299867-B1,EP384818-B1 和 EP500435-B1 中描述的方法获得,这些文献在本申请中引作参考,所描述的方法包括氯化甲苯或二甲苯后，或者在甲苯上或者在二甲苯上(异构体的混合物)或者在甲苯和二甲苯的混合物上或者在苯上或者在苯和甲苯混合物上进行弗瑞德-克来福特型缩合反应。反应完全后，蒸馏直接除去未转化的一种或几种反应物，粗产物可以进行脱氯处理,如欧洲专利文献 EP306398-B1 所描述。

因此,例如,组合物(II)可以通过欧洲专利文献 EP 136 230-B1 中描述的方法获得,该方法包括,在第一步骤中,在 50℃和 110℃之间的温度下,在自由基发生剂存在下，通过自由基反应使氯和甲苯反应,在第二步骤中,在 $FeCl_3$ 存在下,在 50℃和 100℃之间的温度下,使第一步骤的反应产物与甲苯进行缩合反应。

组合物(I)可以根据欧洲专利文献 EP 050 435-B1 中描述的方法获得,该方法

包括在 $FeCl_3$ 存在下缩合(甲基)苄基氯和二甲苯。

本发明的电介质组合物所表现出的优点是具有改善的气体特性(改善的气体释吸特性)。

下面的实施例详细描述本发明。

使用国际电学技术协会(IEC)的 628 标准中描述的方法对“气体释吸”特性进行检测。

根据该方法,使液体柱和一体积氢气的界面间置于不同电势的两个电极之间进行放电。

监测气体体积变化对于时间的函数。

气体释吸用μl/分钟表示，如果气体被释放则是正的,如果气体被吸收,则是负的。

制备链烷烃型的气体释放矿物油和产物 JARISOL XX(下面用 XX 表示)的各种混合物,然后根据 IEC 628-A 方法在 80℃下进行测定。

气体释吸结果列于表 1 中。

组合物（%重量比）		气体释吸
矿物油	XX	μl/分钟
100%	-	+5,4:
98%	2%	-5
95%	5%	-12.8
90%	10%	-22.7

表 1

制备或多或少被氢化的释放气体的环烃型矿物油(正气体释放值)和产物 JARYLEC C100(下面用 C100 表示)的各种混合物,然后根据 IEC 628-A-方法在 80℃下进行测定。

气体释吸结果列于表 2。

00.06.23

组合物（%重量比）		气体释吸（μl/分钟）
矿物油 X	C100	
100%		+3
99%	1%	+0.4
98%	2%	-0.4
97%	3%	-5
矿物油 Y	C100	
100%	-	+30
92%	8%	-24

表2