



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 03 757 T2 2004.05.27**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 059 643 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 03 757.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 401 546.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **31.05.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.12.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **09.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.05.2004**

(51) Int Cl.⁷: **H01B 3/22**
C07C 15/16

(30) Unionspriorität:

| | | |
|----------------|-------------------|-----------|
| 9907143 | 07.06.1999 | FR |
| 0001880 | 16.02.2000 | FR |

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Atofina, Puteaux, FR

(72) Erfinder:

Berger, Noelle, 69130 Ecully, FR; Commandeur, Raymond, 38220 Vizille, FR

(74) Vertreter:

Patentanwälte Gesthuysen, von Rohr & Eggert, 45128 Essen

(54) Bezeichnung: **Dielektrische Zusammensetzung mit verbesserter Absorbtion von Gas**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine dielektrische Zusammensetzung auf Basis von Mineralöl für elektrische Geräte, die eine verbesserte Absorption von Gas aufweist.

[0002] Mineralöle werden häufig als nichtleitende Öle (Isolatoröle bzw. Isolatoren) in verschiedenen elektrischen Geräten, wie Transformatoren, Kondensatoren und Kabeln, eingesetzt.

[0003] Diese Mineralöle weisen Verbindungen unterschiedlicher Natur auf, wie Paraffinketten, gesättigte ringförmige Zusammensetzungen, die als naphthenisch bezeichnet werden, und aromatische Strukturen, wie kondensierte polyaromatische Strukturen.

[0004] Aromatische Zusammensetzungen verleihen den Mineralölen verbesserte dielektrische Eigenschaften, wie eine bessere Durchschlagsspannung, oder bessere Eigenschaften, die als "Gassing" (Gasung, Gasen) bezeichnet werden.

[0005] Die Absorption von Gas ist charakteristisch für das Verhalten eines Öls unter einem hohen elektrischen Feld.

[0006] In Gegenwart von gasförmigem Wasserstoff kann das Öl entweder mehr Gas produzieren, für diesen Fall wird es "gas-evolving" (Gaserzeuger) genannt, oder Wasserstoff absorbieren, es wird dann "gas-absorbing" (Gasabsorber) genannt.

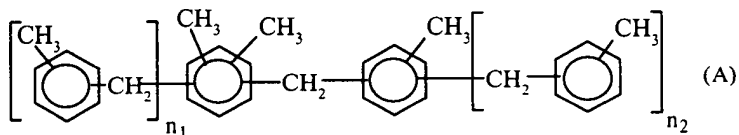
[0007] Für ein elektrisches Gerät sind die als "gas-absorbing" bezeichneten Öle gesucht.

[0008] Kondensierte Polyaromate sind von verschiedenartiger und vielfältiger Natur, die Mehrzahl wird jedoch als kanzerogen (krebserregend) eingestuft. Zudem werden diese einer Wasserstoffbehandlung ausgesetzt, um den Gehalt an Polyaromaten in den Mineralölen zu vermindern. Diese Behandlung weist jedoch den Nachteil auf, daß sie zum vollständigen Verschwinden der anderen, als wenig toxisch eingestuften Aromaten führt.

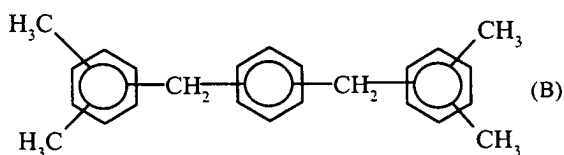
[0009] Die Anmelderin hat überraschenderweise gefunden, daß die Verwendung geringer Mengen von Verbindungen aus der Familie der Polyaryllalkane eine Verbesserung der Gasabsorptionseigenschaften der Mineralöle ermöglicht.

[0010] Die Erfindung hat somit eine dielektrische Zusammensetzung für elektrische Geräte zum Gegenstand, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie 99 bis 70 Gew.-% und vorzugsweise 99 bis 80 Gew.-% eines Mineralöls und 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer Zusammensetzung von Polyaryllalkanen umfaßt, die ausgewählt ist aus:

– Zusammensetzungen (I), enthaltend eine Mischung von Produkten der Formel (A):

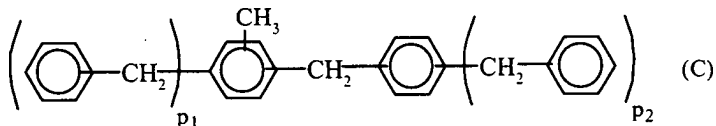


mit n_1 und $n_2 = 0$ oder 1, enthaltend Produkte (A) mit $n_1 + n_2 = 0$ und Produkte (A) mit $n_1 + n_2 = 1$ und Produkte der Formel (B):



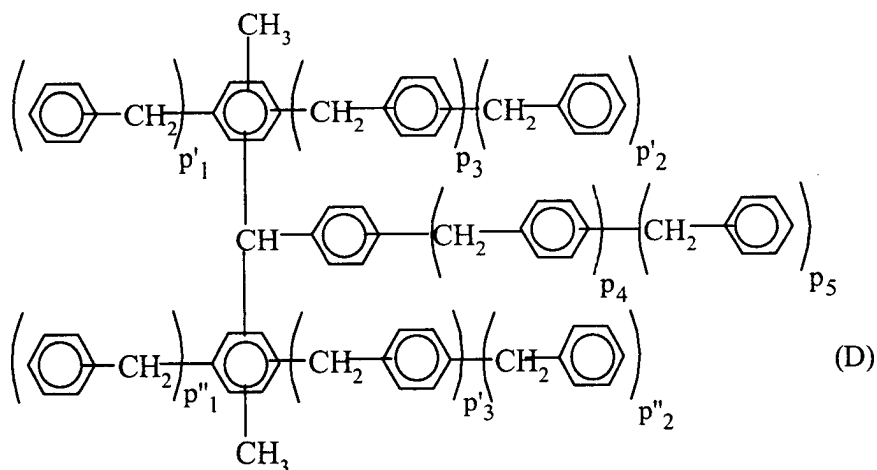
– Zusammensetzungen (II), enthaltend eine Mischung von zwei Produkten (C) und (D), wobei

– das Produkt (C) eine Mischung von Isomeren der Formel:



mit p_1 und $p_2 = 0, 1$ und 2 mit $p_1 + p_2 \leq 3$ ist und

– das Produkt (D) eine Mischung von Isomeren der Formel:



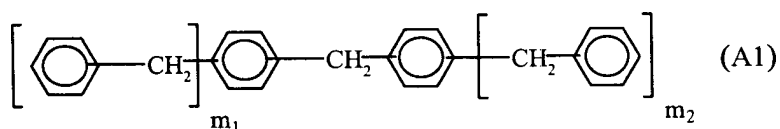
mit p'_1 , p''_1 und $p_4 = 0, 1$ und 2

p'_2 , p''_2 , p_3 und $p_5 = 0$ und 1

ist, wobei $p'_1 + p''_1 + p'_2 + p''_2 + p_3 + p'_3 + p_4 + p_5 \leq 2$ ist;

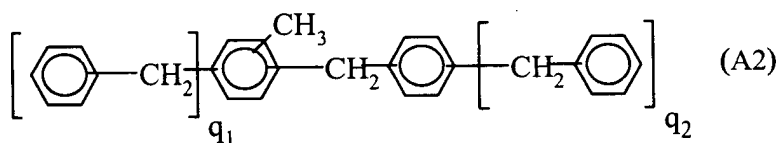
– Zusammensetzungen (III), enthaltend eine Mischung von zwei Produkten (A1) und (A2), wobei:

– das Produkt (A1) eine Mischung von Isomeren der Formel:



mit m_1 und $m_2 = 0, 1$ oder 2 mit $m_1 + m_2 \leq 3$ ist,

– das Produkt (A2) eine Mischung von Isomeren der Formel:

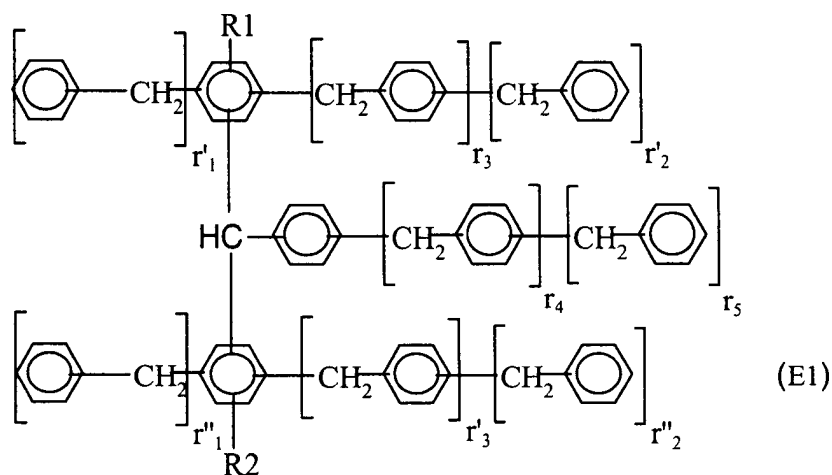


mit q_1 und $q_2 = 0, 1$ oder 2 mit $q_1 + q_2 \leq 3$ ist,

wobei mindestens eine der Verbindungen (A1) und (A2) ein Isomer mit drei Benzolkernen enthält;

– Zusammensetzungen (IV), enthaltend zwei Produkte (A1) und (A2) und außerdem mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus den folgenden Produkten (E1), (E2) oder (E3), wobei

– (E1) ein Isomer oder eine Mischung von Isomeren der Formel:



mit r'_1 , r''_1 und $r_4 = 0, 1$ oder 2

r'_2 , r''_2 , r_3 , r'_3 und $r_5 = 0$ und 1

ist,

wobei $r'_1 + r''_1 + r'_2 + r''_2 + r_3 + r'_3 + r_4 + r_5$ kleiner oder gleich 2 ist und wobei R_1 und R_2 ein Wasserstoffatom darstellen;

- (E2) ein Isomer oder eine Mischung von Isomeren derselben allgemeinen Formel wie (E1) ist, mit der Abweichung, daß R_1 und R_2 einen Methylrest darstellen und die Koeffizienten r durch s ersetzt sind und dieselbe Bedeutung haben,
- (E3) ein Isomer oder eine Mischung von Isomeren derselben allgemeinen Formel wie (E1) ist, mit der Abweichung, daß R_1 und R_2 verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellen und die Koeffizienten r durch t ersetzt sind und dieselbe Bedeutung haben.

[0011] Erfindungsgemäß können die Zusammensetzungen (1) das Produkt (A) mit zwei Kernen, (Methylbenzyl)xylol, und das Produkt (A) mit drei Kernen enthalten, das man als Bis(methylbenzyl)xylol bezeichnet. Dieses Produkt (A) mit drei Kernen kann ein Produkt mit $n_1 = 1$ und $n_2 = 0$, ein Produkt mit $n_1 = 0$ und $n_2 = 1$ oder eine Mischung dieser beiden letzteren sein. Die Zusammensetzung von Polyarylalkanen kann gleichermaßen Produkte mit $n_1 = 1$ und $n_2 = 1$ enthalten.

[0012] Als Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Zusammensetzungen (I) kann man Zusammensetzungen von Polyarylalkanen anführen, die von der Firma ELF ATOCHEM S.A. unter der Bezeichnung JARISOL XX vertrieben werden, das einen gewichtsbezogenen Gehalt an Verbindungen mit zwei und drei aromatischen Kernen von mehr als 99% besitzt.

[0013] Als Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Zusammensetzungen (II) kann man Zusammensetzungen von Polyarylalkanen anführen, die von der Firma ELF ATOCHEM S.A. unter der Bezeichnung JARYLEC C100 vertrieben werden, das im wesentlichen aus 70 bis 80 Gew.-% einer Mischung von Benzyltoluolisomeren (Produkt (C), $p_1 = p_2 = 0$) und aus 20 bis 30 Gew.-% Dibenzyltoluolisomeren (Produkt (C), $p_1 = 1$, $p_2 = 0$ oder $p_1 = 0$ und $p_2 = 1$) und Ditolyphenylmethanisomeren (Produkt (D), $p'_1 + p''_1 + p'_2 + p''_2 + p_3 + p'_3 + p_4 + p_5 = 0$) besteht.

[0014] Diese Zusammensetzungen können mittels Verfahren erhalten werden, welche in den Patenten EP 136 230 B1, EP 299 867 B1, EP 384 818 B1 und EP 500 435 B1, welche hiermit durch Bezugnahme eingeschlossen sind, beschrieben sind und die eine Chlorierung von Toluol oder von Xylol und anschließend eine Friedels/Crafts-Kondensation entweder in bezug auf Toluol oder in bezug auf Xylol (Mischung von Isomeren) oder in bezug auf eine Toluol/Xylol-Mischung oder in Bezug auf Benzol oder in Bezug auf eine Benzol/Toluol-Mischung beschreiben. In bezug auf die Endreaktion entfernt man direkt das nicht umgesetzte Reagenz bzw. die nicht umgesetzten Reagenzien mittels Destillation, anschließend kann das Rohprodukt einer Dechlorierungsbehandlung, wie sie in dem Patent EP 306 398 B1 beschrieben ist, ausgesetzt werden.

[0015] Beispielsweise können so die Zusammensetzungen (II) mittels einem in dem Patent EP 136 230 B1 beschriebenen Verfahren erhalten werden, das einen ersten Arbeitsschritt umfaßt, in dem Chlor mit Toluol mittels radikalischer Reaktion in Gegenwart eines freien Radikalbildners bei einer Temperatur zwischen 50°C und 110°C reagieren gelassen wird, wobei dann in einem zweiten Arbeitsschritt das Reaktionsprodukt des ersten Arbeitsschritts einer Kondensationsreaktion mit Toluol in Gegenwart von $FeCl_3$ bei einer Temperatur zwischen 50 °C und 100°C ausgesetzt wird.

[0016] Die Zusammensetzungen (I) können gemäß dem in dem Patent EP 0 500 435 B1 beschriebenen Verfahren hergestellt werden, das die Kondensation von (Methyl)benzylchlorid mit Xylol in Gegenwart von $FeCl_3$ beschreibt.

[0017] Die erfindungsgemäßen dielektrischen Zusammensetzungen weisen den Vorteil auf, daß sie ein verbessertes Tragevermögen für Gase (verbessertes "Gassing") aufweisen.

[0018] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

[0019] Die "Gassing"-Eigenschaft wurde unter Verwendung des in der Norm 628 der Commission Electrotechnique Internationale (CEI) bestimmt.

[0020] Gemäß dieser Methode wird die Grenzfläche einer Flüssigkeitssäule zu einem Wasserstoffvolumen elektrischen Entladungen zwischen zwei Elektroden, die verschiedene Potentiale besitzen, ausgesetzt.

[0021] Man verfolgt die Entwicklung des Gasvolumens als Funktion der Zeit.

[0022] Das "Gassing", ausgedrückt in $\mu l/min$, ist positiv, wenn Gas freigesetzt wird und negativ, wenn Gas absorbiert wird.

[0023] Verschiedene Mischungen eines Mineralöls vom Typ Paraffin "gas-evolving" und des JARISOL XX-Produkts (nachfolgend als XX bezeichnet) wurden hergestellt und dann gemäß der Methode CEI 628-A bei 80°C untersucht.

[0024] Die Ergebnisse des "Gassings" sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

| Zusammensetzung (Gew.-%) | | "Gassing" (Gasung) |
|--------------------------|------|----------------------|
| Mineralöl | XX | in $\mu\text{l/min}$ |
| 100 % | - | + 5,4 : |
| 98 % | 2 % | - 5 |
| 95 % | 5 % | -12,8 |
| 90 % | 10 % | -22,7 |

[0025] Verschiedene Mischungen von mehr oder weniger hydrierten Mineralölen vom naphthenischen Typ "gas-evolving" (positives "Gassing") und des Produktes JARYLEC C 00 (nachfolgend bezeichnet als C100) wurden hergestellt und anschließend gemäß der Methode CEI 628-A bei 80°C untersucht.

[0026] Die Ergebnisse des "Gassings" sind in Tabelle 2 angeführt.

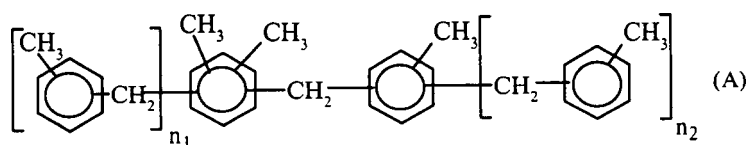
Tabelle 2

| Zusammensetzung Gew.-% | | "Gassing" (Gasung) (in $\mu\text{l/min}$) |
|------------------------|------|---|
| Mineralöl X | C100 | |
| 100 % | | + 3 |
| 99 % | 1 % | + 0,4 |
| 98 % | 2 % | - 0,4 |
| 97 % | 3 % | - 5 |
| Mineralöl Y | C100 | |
| 100 % | - | + 30 |
| 92 % | 8 % | - 24 |

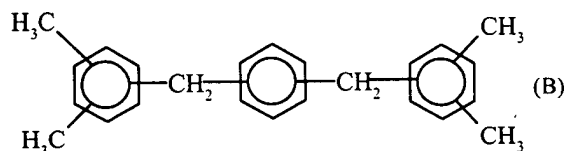
Patentansprüche

1. Dielektrische Zusammensetzung für elektrische Apparaturen, dadurch gekennzeichnet, daß sie 99 bis 70 Gew.-% eines Mineralöls und 1 bis 30 Gew.-% mindestens einer Zusammensetzung von Polyarylalkanen umfaßt, die ausgewählt ist aus:

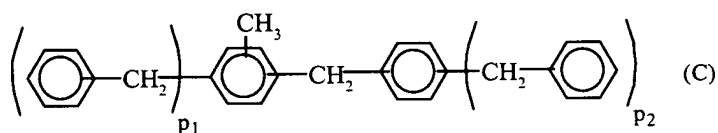
– Zusammensetzungen (I), enthaltend eine Mischung von Produkten der Formel (A)



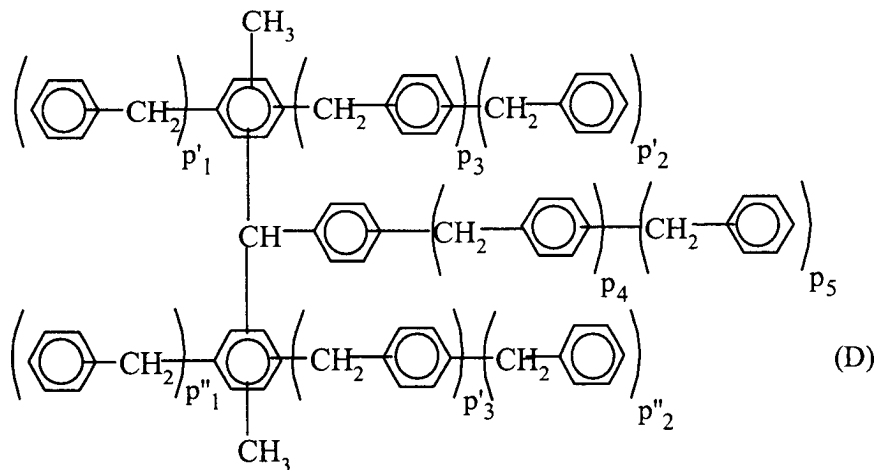
mit n_1 und $n_2 = 0$ oder 1, enthaltend Produkte (A) mit $n_1 + n_2 = 0$ und Produkte (A) mit $n_1 + n_2 = 1$; und Produkte der Formel (B)



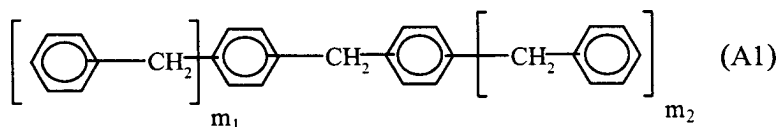
– Zusammensetzungen (II), enthaltend eine Mischung von zwei Produkten (C) und (D), wobei
– das Produkt (C) eine Mischung von Isomeren der Formel:



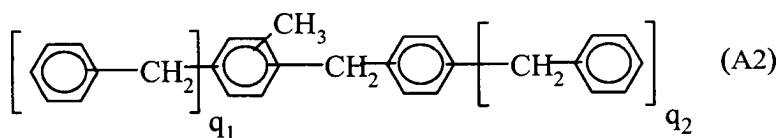
mit p_1 und $p_2 = 0, 1$ und 2 mit $p_1 + p_2 \leq 3$ ist; und
 – das Produkt (D) eine Mischung von Isomeren der Formel:



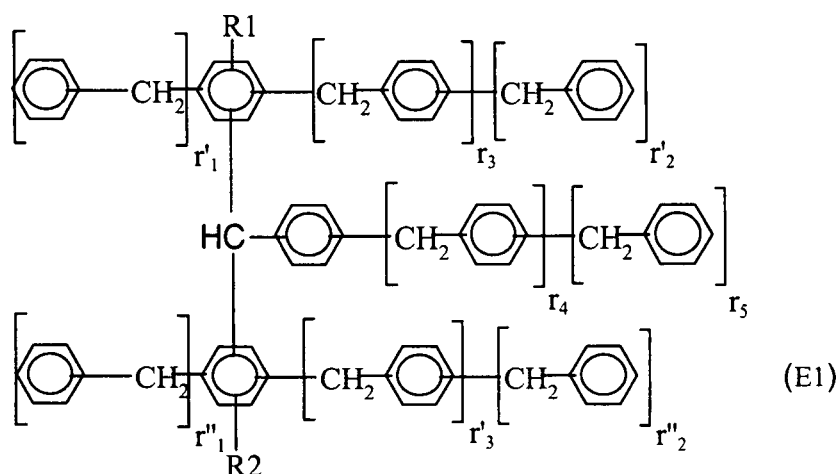
mit p'_1, p''_1 und $p_4 = 0, 1$ und 2
 p'_2, p''_2, p_3 und $p_5 = 0$ und 1
 ist, wobei $p'_1 + p''_1 + p'_2 + p_2 + p_3 + p'_3 + p_4 + p_5 \leq 2$;
 – Zusammensetzungen (III), enthaltend eine Mischung von zwei Produkten (1) und (A2), wobei:
 – das Produkt (A1) eine Mischung von Isomeren der Formel:



mit m_1 und $m_2 = 0, 1$ oder 2 mit $m_1 + m_2 \leq 3$ ist,
 – das Produkt (A2) eine Mischung von Isomeren der Formel:



mit q_1 und $q_2 = 0, 1$ oder 2 mit $q_1 + q_2 \leq 3$ ist,
 wobei mindestens eine der Verbindungen (A1) und (A2) ein Isomer mit drei Benzolkernen enthält;
 – Zusammensetzungen (IV), enthaltend zwei Produkte (A1) und (A2) und außerdem mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus den folgenden Produkten (E1), (E2) oder (E3), wobei
 – (E1) ein Isomer oder eine Mischung von Isomeren der Formel:



mit r'_1, r''_1 und $r_4 = 0, 1$ oder 2

r'_2, r''_2, r_3, r'_3 und $r_5 = 0$ und 1

ist,

wobei $r'_1 + r''_1 + r'_2 + r''_2 + r_3 + r'_3 + r_4 + r_5$ kleiner oder gleich 2 ist und wobei R_1 und R_2 ein Wasserstoffatom darstellen;

– (E2) ein Isomer oder eine Mischung von Isomeren derselben allgemeinen Formel wie (E1) ist, mit der Abweichung, daß R_1 und R_2 einen Methylrest darstellen und die Koeffizienten r durch s ersetzt sind und dieselbe Bedeutung haben;

– (E3) ein Isomer oder eine Mischung von Isomeren derselben allgemeinen Formel wie (E1) ist, mit der Abweichung, daß R_1 und R_2 verschieden voneinander sind und ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellen und die Koeffizienten r durch t ersetzt sind und dieselbe Bedeutung haben.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzungen (I) einen gewichtsbezogenen Gehalt an Verbindungen mit 2 und 3 aromatischen Kernen von mehr als 99% besitzen.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzungen (II) im wesentlichen aus 70 bis 80 Gew.-% einer Mischung von Benzyltoluolisomeren (Produkt (C), $p_1 = p_2 = 0$) und aus 20 bis 30 Gew.-% Dibenzyltoluolisomeren (Produkt (C); $p_1 = 1, p_2 = 0$ oder $p_1 = 0, p_2 = 1$) und Ditolylphenylmethanisomeren (Produkt (D)) bestehen.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 99 bis 80 Gew.-% eines Mineralöls und 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer Zusammensetzung von Polyarylkanken, die ausgewählt ist aus den Zusammensetzungen (I), (II), (III) oder (IV), enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen