



DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO

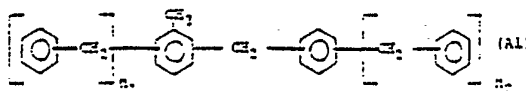
Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)
96.893 S			
Requerente (71): ATOCHEM, francesa, industrial, com sede em 4 & 8, Cours Michelet, La Défense 10 - 92800 Puteaux, França			
Inventores (72): RAYMOND COMMANDEUR. NOËLLE BERGER e PIERRE JAY			
Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)
Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido	
27.02.1990	FR	90 02420	
Epígrafe: (54) "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DIELECTRICAS À BASE DE BENZILTOLUENO E DE (METILBENZIL)-XILENO"			
Resumo: (máx. 150 palavras) (57) Descreve-se um processo para a preparação de composições dieléctricas à base de benziltolueno e de (metilbenzil)-xileno, que consiste em misturar pelo menos um isómero ou uma mistura de isómeros de benziltolueno de fórmula geral $\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_{n_1} \quad (A2)$ e pelo menos um isómero ou uma mistura de isómeros de (metilbenzil)-xileno de fórmula geral			

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBRADAS



Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido (22)	Classificação Internacional (51)
-----------------------	-----	---------------------	----------------------------------

Resumo (continuação) (57)

2

Também se descreve a preparação das misturas de isómeros de fórmula geral A1, mediante condensação de cloreto de benzilo com tolueno, na presença de catalisador de Friedel-Crafts; e a preparação das misturas de isómeros de fórmula geral A2, mediante condensação de cloreto de metilbenzeno com xileno, na presença de catalisador de Friedel-Crafts.

As composições de acordo com a presente invenção são utilizáveis como dieléctrico, nomeadamente para transformadores, condensadores e cabos.

(Dr. Jorge Garin)

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBRÉADAS

4.

**"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DIELECTRICAS A
BASE DE BENZILTOLUENO E DE (METILBENZIL)-XILENO"**

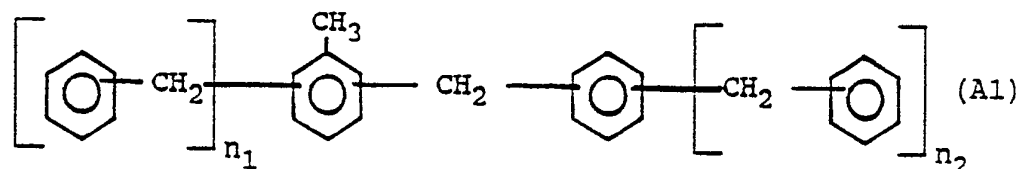
A presente invenção diz respeito a composições dielétricas à base de benziltolueno e de (metilbenzil)-xileno.

A patente de invenção europeia Nº 136 230 descreve dielétricos constituídos essencialmente por uma mistura de isómeros de benziltolueno e de dibenziltolueno e que podem conter também ditolilfenilmetano.

A requerente descobriu agora que misturando estes produtos com (metilbenzil)-xileno ou oligómeros do (metilbenzil)-xileno se obtêm dielétricos que apresentam um ponto de cristalização particularmente baixo. Esta propriedade é particularmente importante para os líquidos dielétricos utilizados nos transformadores de tensão ou nos condensadores de potência instalados no exterior.

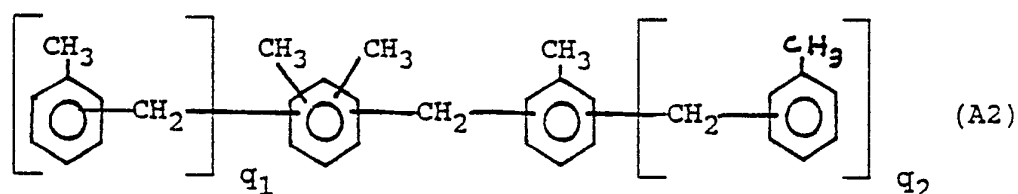
A presente invenção é, portanto, uma nova composição caracterizada pelo facto de conter pelo menos um oligómero de benziltolueno e pelo menos um oligómero de (metilbenzil)-xileno.

Denomina-se oligômero de benziltolueno um isômero ou uma mistura de isômeros de fórmula geral.



na qual n_1 e n_2 representam, cada um, 0, 1 ou 2, com a condição de n_1+n_2 ser menor ou igual a 3.

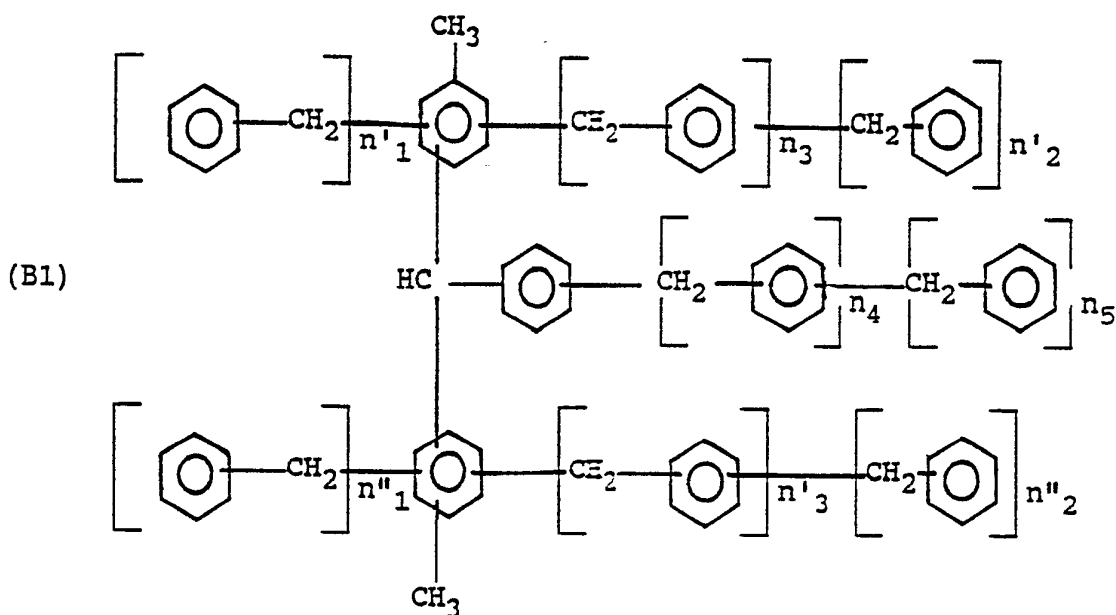
Denomina-se oligômero do (metilbenzil)-xileno um isômero ou uma mistura de isômeros de fórmula geral



na qual q_1 e q_2 representam, cada um, 0, 1 ou 2 com a condição de q_1+q_2 ser menor ou igual a 3.

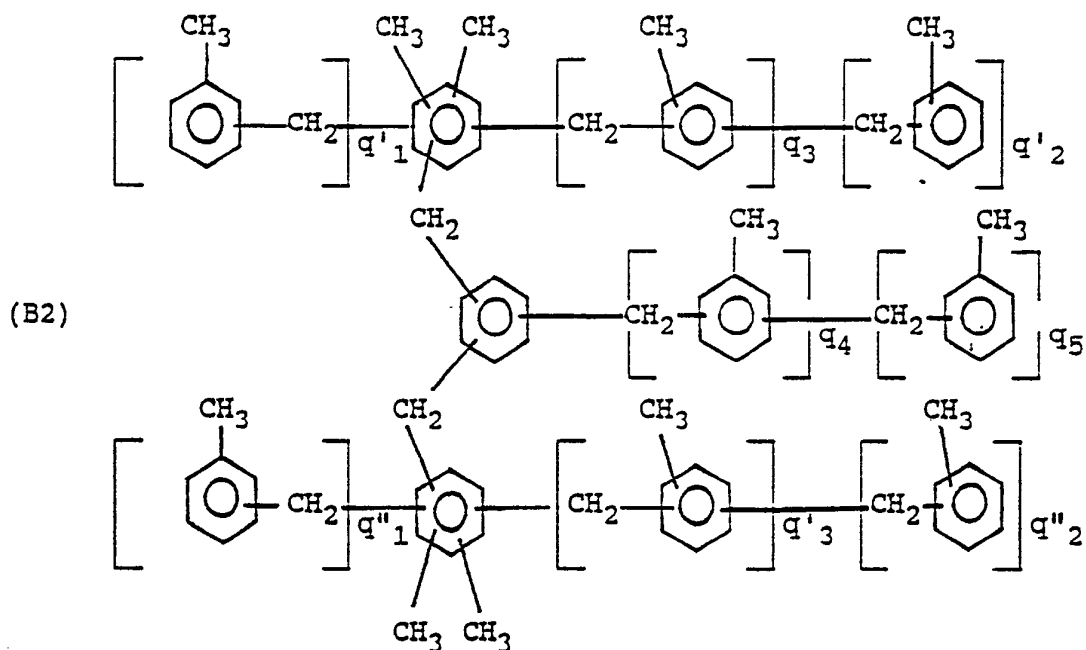
Designa-se por benziltolueno o oligômero de fórmula geral A1 na qual $n_1+n_2=0$ e por dibenziltolueno o oligômero de fórmula geral A1 na qual $n_1+n_2=1$. Designa-se por (metilbenzil)-xileno o oligômero de fórmula geral A2 na qual $q_1+q_2=0$ e por di(metilbenzil)-xileno o oligômero de fórmula geral A2 na qual $q_1+q_2=1$.

A composição de acordo com a presente invenção, pode, portanto, conter benziltolueno, dibenziltolueno e di(metilbenzil)-xileno. Uma outra composição de acordo com a presente invenção pode conter di(metilbenzil)-xileno, o composto da fórmula geral A2 na qual $n_1+n_2=3$ e benziltolueno ou qualquer outra associação, com a condição de que contenha pelo menos um composto de fórmula geral A1 e pelo menos um composto de fórmula geral A2. De acordo com uma outra forma de realização da presente invenção, o oligômero de fórmula geral A1 pode ser acompanhado por um oligômero de fórmula geral B1 que é um isômero ou uma mistura de isômeros de fórmula geral



na qual n'_1 , n''_1 e n_4 representam, cada um, 0, 1 ou 2
 n'_2 , n''_2 , n_3 , n'_3 e n_5 representam, cada um,
 0 ou 1, com a condição de $n'_1+n''_1+n'_2+n''_2+n_3+$
 $+n'_3+n_4+n_5$ que se designa por S_{1n} ser menor ou
 igual a 2.

Igualmente, o oligômero de fórmula geral A2 pode ser acompanhado por um oligômero de fórmula geral B2 que é um isômero ou uma mistura de isômeros de fórmula geral



na qual q'_1 , q''_1 e q_4 representam, cada um, 0, 1 ou 2
 q'_2 , q''_2 , q_3 , q'_3 e q_5 representam, cada um,
 0 ou 1, com a condição de $q'_1 + q''_1 + q'_2 + q''_2 +$
 $+ q_3 + q'_3 + q_4 + q'_5$ que se designa por S_{2q} , ser
 menor ou igual a 2.

Utilizam-se vantajosamente composições que contêm 10 partes do produto A2 para 90 partes dos produtos A1.

De preferência, a quantidade de A2 é de 15 a 90 partes para, respectivamente, 85 a 10 partes de produto A1.

De acordo com uma outra forma preferida da invenção, a distribuição dos produtos da família A1 (em percentagem em peso) varia de :

60% a 90% para os isômeros A1 em que $n_1+n_2=0$
 5% a 40% para os isômeros A1 em que $n_1+n_2=1$
 0,5% a 8% para os isômeros A1 em que $n_1+n_2=2$
 sendo o total igual a 100%.

E do mesmo modo para os compostos de fórmula geral A2.

A quantidade de compostos B1 é vantajosamente no máximo igual a 15 partes para 100 partes de A1 e, de preferência, de 2 a 6 partes. E igualmente para as proporções de B2 e A2.

As composições da presente invenção são utilizadas como dielétricos para fazer condensadores, transformadores de tensão ou isolar cabos.

As misturas de isômeros de fórmula geral A1 podem ser preparadas mediante condensação do cloreto de benzilo com o tolueno na presença de um catalisador de Friedel-Crafts. Basta, em seguida, destilar para os separar.

As misturas de isômeros A2 podem ser preparadas por condensação do cloreto de metilbenzilo com xileno, na presença de catali-

sadores de Friedel-Crafts. Basta em seguida destilar para efectuar a separação.

Os oligómeros de benziltolueno A1 e B1 podem ser preparados de acordo com o processo descrito na patente de invenção europeia Nº 136 230, os oligómeros do (metilbenzil)-xileno A2 e B2 podem ser preparados de acordo com o processo descrito na patente de invenção europeia Nº 299 867. Basta em seguida misturá-los.

Para que estes compostos possam ser utilizados como dielétricos, recomenda-se a sua purificação de acordo com uma técnica que consiste em utilizar uma terra de pisão ou alumina activada, que sozinhas quer em mistura, segundo técnicas específicas conhecidas no sector dos líquidos dielétricos.

Do mesmo modo, pode ser vantajoso adicionar estabilizantes do tipo epóxido ou de outro tipo, tal como, por exemplo, o tetrafenil-estanho ou compostos antraquinónicos.

Estes adjuvantes são geralmente aceitantes de ácido clorídrico e são adicionados em quantidades compreendidas entre 0,001% e 10% de preferência entre 0,01% 0,3%.

Todos estes tratamentos são conhecidos em si mesmos. De acordo com as especificações dos dielétricos, é por vezes necessário eliminar todo o cloro orgânico contido nestes produtos para



obter produtos com um teor de cloro muito baixo, quer dizer, menos de alguns ppm. Pode utilizar-se o processo descrito na patente de invenção europeia Nº 306 398 em nome da requerente.

Não se sai do âmbito da invenção se se utilizar a composição de acordo com a presenta invenção em mistura com outros fluidos dieléctricos, por exemplo tetracloro-benziltolueno e clorobenzenos ou clorotoluenos descritos na patente de invenção europeia Nº 8 251 ou óleos minerais habitualmente utilizados nos transformadores.

EXEMPLO 1 : Medida de rigidez

Medidas efectuadas com corrente alterna de 50Hz, à temperatura ambiente com eléctrodos barra $\varnothing=0,6$ mm e disco ROGOWSKI $\varnothing=40$ mm.

Efectuámos dois tipos de ensaios:

- ensaios "curtos" em que a tensão era aplicada com uma variação de 100 V/s;
- ensaios "longos" em que a tensão era aplicada por patamares, com um aumento de 1000 V de 30 em 30 segundos.

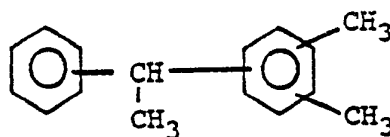
distância inter- -elêctrodos (mm)	ensaio "curto"			ensaio "longo"		
	PXE	XX01	BT05/XX05 80/20	PXE	XX01	BT05/XX05 80/20
3,2	44,5 kV	49,9kV		40,2 kV	43,2 kV	
5	55,4 kV		84,1 kV	47,8 kV	52,5 kV	57,4 kV
10	84,1 kV		> 112 kV	63,3 kV	69,5 kV	77,5 kV
15				71,6 kV	82,4 kV	105,8 kV

Os números correspondem a médias de 5 a 15 medições.

--> No Quadro kV designa kilo Volts;

--> Os valores podem variar de cerca de 10% de uma série de medidas para outra. Mas os métodos permitem classificar os diferentes dielétricos.

--> PXE designa um dielétrico não de acordo com a presente invenção que é uma mistura de isómeros de 1-fenil-1-xilil-etano de fórmula



--> XX01 designa um dielétrico de fórmula geral A2 na qual q_1 e q_2 representam zero (metilbenzil)-xileno;



--> BT05 designa uma mistura de :

85 partes de compostos de fórmula geral $A1/n_1+n_2=0$,
benziltolueno

11 partes de produto de fórmula geral $A1 \ n_1+n_2=1$,
dibenziltolueno

4 partes de produtos de fórmula geral $B1/S_{1n}=0$.

A quantidade de B1 é, portanto, de 4 partes para 96 partes de A1.

--> XX05 designa uma mistura de :

85 partes de compostos de fórmula geral $A2/q_1+q_2=0$

11 partes de compostos de fórmula geral $A2/q_1+q_2=1$

4 partes de compostos de fórmula geral $B2/S_{2q}=0$

--> BT05/XX05 80/20 designa uma mistura de 80 partes de BT05 e 20 partes de XX05; isto é que esta mistura de acordo com a presente invenção contém:

0,8 X (85 + 11) partes de A1 para

0,2 X (85 + 11) partes de A2

ou seja 76,8 partes de A1 para 19,2 partes de A2.

EXEMPLO 2 : Ensaio de cristalização

Líquidos ensaiados :

- BT06 (a) 79 partes de $Al/n_1+n_2=0$
 16 partes de $Al/n_1+n_2=1$
 5 partes de $B1/S_n=0$
- BT01 (b) produto $Al/n_1+n_2=0$ (benziltolueno)
- XX01 (c) $A2/q_1+q_2=0$
- XX05 (d) cf. Exemplo 1
- misturas :
 - BT01+XX01 (e) : 25-50-75% peso
 - BT06+XX01 (f) : 25-50-75% peso
 - BT06+XX05 (g) : 25-50-75% peso
 - BT05+XX05 (h) : 5-10-15-20-25-30% peso de XX05
- SAS-40 (i) : produto de Nippon Petrochemical à base de BT01 e difeniletano
- SCF 150 (j) : produto de Sibron = ditolilmetano.

REALIZAÇÃO DO ENSAIO :

- 1 - Ciclos $-20^{\circ}C/-30^{\circ}C$ sobre b, c, e, f → nada
- 2 - Ciclos $-30^{\circ}C/-40^{\circ}C$ →

. Após 4 dias BT01 e XX01 cristalizam totalmente e servem para semear outras misturas

. Após 8 dias :

- misturas BT06 ou BR01 + 75% XX01 = cristalizadas
- misturas BT06 ou BT01 + 50% XX01 = alguns cristais
- misturas BT06 ou BT01 + 25% XX01 : nada

3 - Ciclos $-40^{\circ}\text{C}/-45^{\circ}\text{C} \rightarrow$

. Após 8 dias de introdução de a, g, d, i, semeados no dia seguinte

. Após 12 dias :

- misturas BT06 ou BT01 + 50% XX01 : cerca de 1/3 cristalizado
- BT01 + 25% XX01 : alguns cristais
- BT06 : alguns cristais em cerca de 2/3 do tubo
- BT06 + XX01 (25%) : nada
- XX05 : nada
- misturas BT06 + XX05 : nada
- SAS -40 : nada

4 - Ciclos $-45^{\circ}\text{C}/-50^{\circ}\text{C}$ durante 14 dias $\rightarrow$

- BT06 : alguns cristais em cerca de 2/3 do tubo
- misturas BT06 ou BT01 + 50% XX01 : cristais em todo o tubo
- BT01 + 25% XX01 : alguns cristais
- SAS -40 : alguns cristais
- BT06 + 25% XX01 : nada
- XX05 e misturas BT06 + XX05 : nada

5 - Ciclos $-50^{\circ}/60^{\circ}\text{C}$ durante 6 dias (introdução de j)

- BT06 alguns cristais em todo o tubo mas matriz líquida
- misturas com 50% XX01 : idem BT06
- SCF 150 : inteiramente cristalizado (após 1 noite)

- BT01 + 25% XX01 : alguns cristais
- SAS -40 = alguns cristais
- BT06 + 25% XX01 : nada
- XX05 e misturas BT06 + XX05 : nada

6 - Retorno aos ciclos $-40^{\circ}\text{C}/45^{\circ}\text{C}$: introdução de h após 4 dias

- SCF 150 : totalmente cristalizado
- BT01, XX01, e misturas BT01 ou BT06 + 75% XX01 : cristalizado
- BT06 e misturas BT01 ou BT06 + 50% XX01 : fusão de uma parte dos cristais
- BT01 + 25% XX01 : alguns cristais
- SAS -40 = alguns cristais
- o resto : ausência de cristais

EXEMPLO 3 :

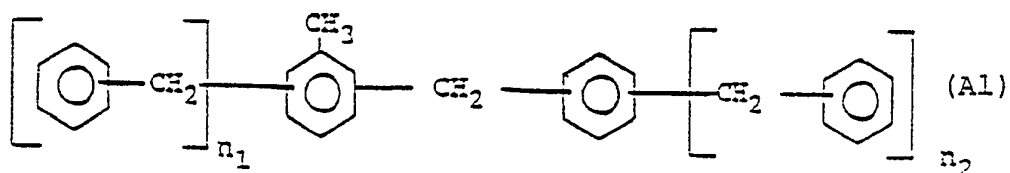
Efectuámos uma segunda série de ensaios de cristalização mantendo a temperatura durante 43 dias igual a -50°C . Todos os tubos foram "semeados" com cristais de BT01.

- SAS -40 = cristais em todo o tubo
- misturas BT06/XX05 (em partes)
 - 100/0 cristais em 1/3 do tubo
 - 95/5 cristais em 1/3 do tubo
 - 90/10 : 2/3 do tubo cristalizado
 - 85/15 : 1/3 do tubo contém cristais

- 80/20 : alguns cristais raros
- misturas BT05/XX05 (em partes)
 - 95/5 cristais em 1/3 do tubo
 - 90/10 : alguns cristais em todo o tubo
 - 85/15 : cristais precipitados no fundo do tubo (cerca de 1/4 do volume)
- 80/20 : alguns cristais no fundo
- 75/25 : nada
- 70/30 : nada

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

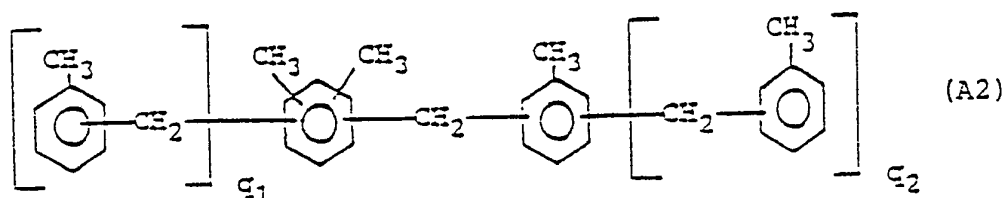
1.- Processo para a preparação de composições dielétricas à base de benziltolueno e de (metilbenzil)-xileno, caracterizado pelo facto de se misturar pelo menos um isómero ou uma mistura de isómeros de benziltolueno de fórmula geral



na qual

n_1 e n_2 representam, cada um, 0, 1 ou 2, com a condição de $n_1 + n_2$ ser menor ou igual a 3;

com pelo menos um isómero ou uma mistura de isómeros de (metilbenzil)-xileno de fórmula geral

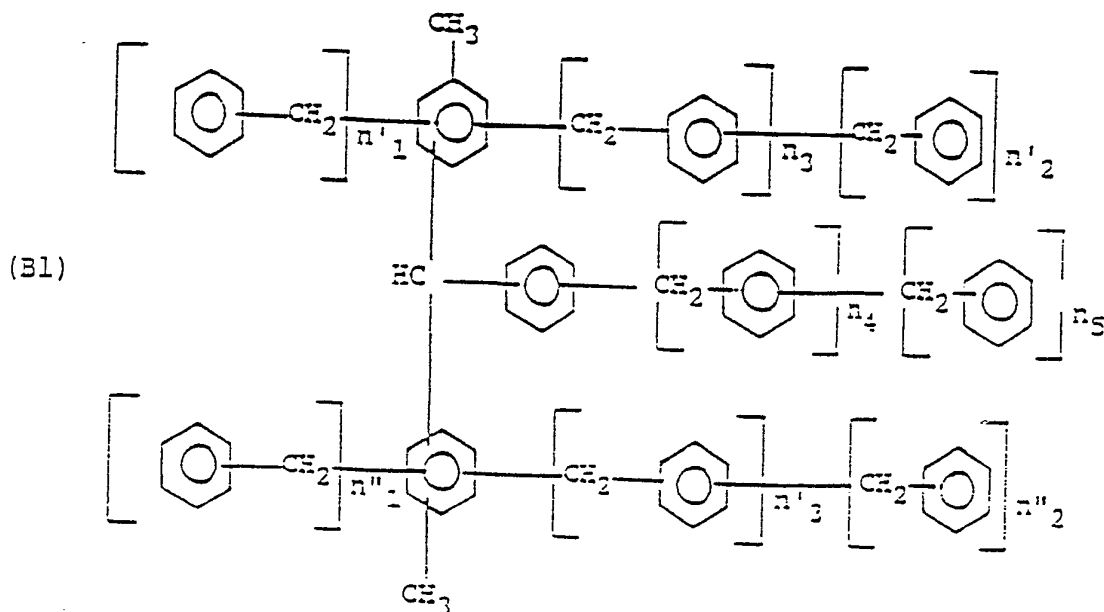


na qual

q_1 e q_2 representam, cada um, 0, 1 ou 2, com a condição de $q_1 + q_2$ ser menor ou igual a 3;

utilizando-se pelo menos 10 partes de produtos A2 para 90 partes de produto A1.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de, além do oligômero A1, se misturar também um isômero ou uma mistura de isômeros de fórmula geral



na qual

n_1' , n_1'' e n_4 representam, cada um, 0, 1 ou 2 e

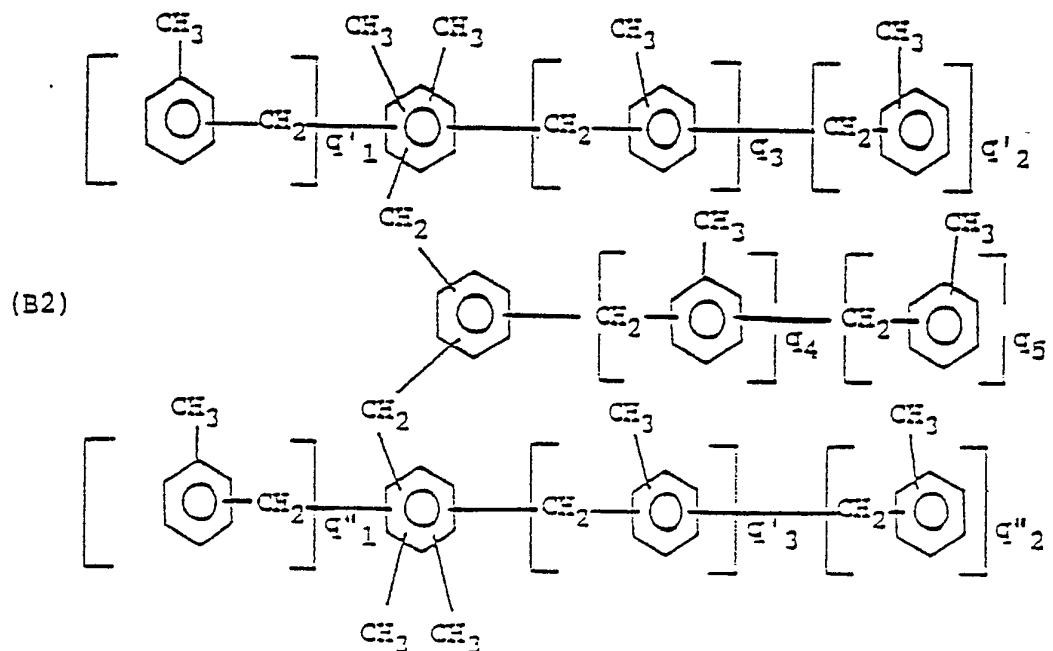
n_2' , n_2'' , n_3 , n_3' e n_5 representam, cada um, 0 ou

1, com a condição de

$n_1' + n_1'' + n_2' + n_2'' + n_3 + n_3' + n_4 + n_5$,

que se designa por S_{1n} , ser menor ou igual a 2.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, ca-
racterizado pelo facto de além do oligômero A2 se misturar tam-
bém um siômero ou uma mistura de isômeros de fórmula geral



na qual

q_1' , q_1'' e q_4 representam, cada um, 0, 1 ou 2 e

q_2' , q_2'' , q_3 , q_3' e q_5 representam, cada um, 0 ou

1, com a condição de

$$q_1' + q_1'' + q_2' + q_2'' + q_3 + q_3' + q_4 + q_5,$$

que se designa por S_{2q} , ser menor ou igual a 2.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de se utilizar pelo menos 10 partes de produtos A2 para 90 partes de produto A1.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de se utilizar uma quantidade de A2 compreendida entre 15 e 90 partes para, respectivamente, 85 a 10 partes de A1.

6.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de a distribuição de oligómeros de benziltolueno (produtos A1), em % peso, ser:

60 a 90% de isómeros A1 em que $n_1 + n_2 = 0$

5 a 40% de isómeros A1 em que $n_1 + n_2 = 1$

0,5 a 8% de isómeros A1 em que $n_1 + n_2 = 2$

sendo o total igual a 100%.

7.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de a distribuição de oligómeros de (metilbenzil)-xileno (produtos A2), em % peso, ser:

60 a 90% de isómeros A2 em que $q_1 + q_2 = 0$

5 a 40% de isómeros A2 em que $q_1 + q_2 = 1$

0,5 a 8% de isómeros A2 em que $q_1 + q_2 = 2$

sendo o total igual a 100%.

8.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo facto de a quantidade de produtos B1 ser no máximo de 15 partes, de preferência 2 a 6 partes, para 100 partes de A1.

9.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo facto de a quantidade de produto B2 ser no máximo de 15 partes, de preferência 2 a 6 partes, para 100 partes de A2.

10.- Processo para a preparação de misturas de isómeros de fórmula geral A1, caracterizado pelo facto de se efectuar a condensação de cloreto de benzilo com tolueno, na presença de catalisador de Friedel-Crafts.

11.- Processo para a preparação de misturas de isómeros de fórmula geral A2, caracterizado pelo facto de se efectuar a condensação de cloreto de metilbenzilo com xileno, na presença de catalisador de Friedel-Crafts.

Lisboa, 26 de Fevereiro de 1991

○ Agente Oficial da Propriedade Industrial

