



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 17 243 T2 2007.02.15

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 268 705 B1

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C09K 5/10 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 17 243.4

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/FR01/00930

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 919 583.3

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2001/072924

(86) PCT-Anmeldetag: 27.03.2001

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 04.10.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 02.01.2003

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 15.02.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 15.02.2007

(30) Unionspriorität:

0003944 29.03.2000 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

ARKEMA, Puteaux, FR

(72) Erfinder:

COMMANDEUR, Raymond, 38220 Vizille, FR

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: WÄRMEÜBERTRAGUNGSFLÜSSIGKEIT BASIEREND AUF POLYPHENYLMETHANEN MIT VERBESSERTER THERMISCHER STABILITÄT

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 eingereicht, 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 Wärmeübertragungsflüssigkeiten auf Basis von Polyphenylmethanen mit verbesserter thermischer Stabilität und insbesondere bei hoher Temperatur verwendbare Wärmeübertragungsflüssigkeiten, die mindestens eine Polyphenylmethan-Zusammensetzung und mindestens ein Gemisch von Benzyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-Isomeren und/oder eine Zusammensetzung von teilhydrierten Polyphenylen enthalten.

**[0002]** Wärmeübertragungsflüssigkeiten finden breite Anwendung zur Gewährleistung einer strengen Regulierung von Temperaturen in Arbeitsgängen der chemischen Industrie und müssen eine bestimmte Zahl von physikalischchemischen Eigenschaften aufweisen.

**[0003]** So müssen die Wärmeübertragungsflüssigkeiten zur Verwendung in einem sehr breiten Temperaturbereich, d.h. von -30°C bis +400°C, neben guter Wärmeübertragung eine hohe Siedetemperatur bei Normaldruck, eine gute thermische Stabilität, eine geringe Viskosität über einen breiten Temperaturbereich auch bei tiefer Temperatur bei geringer Neigung zur Korrosion der Wirkstoffe der Apparate und eine geringe Oxidationsempfindlichkeit, insbesondere bei ihrer Anwendung, aufweisen. Sie müssen auch ein geringes Umweltrisiko im Fall von Lecks sowie ein geringes Brandrisiko mit sich bringen.

**[0004]** Unter all diesen Kriterien ist die thermische Stabilität ein ausschlaggebendes Kriterium und die Sorge von Fabrikanten und Produzenten von Wärmeübertragungsflüssigkeiten.

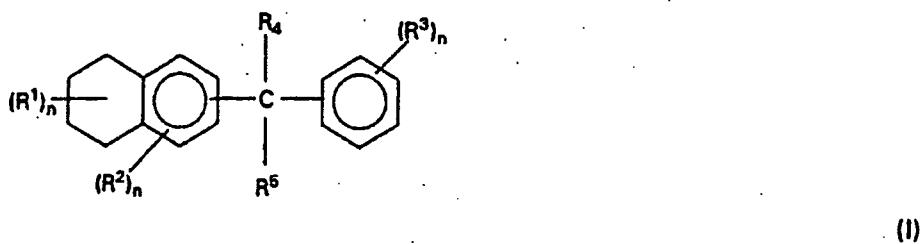
**[0005]** Beim Abbau einer Wärmeübertragungsflüssigkeit bilden sich in der Regel sowohl flüchtige Produkte, die den Flammpunkt der Wärmeübertragungsflüssigkeit erniedrigen, als auch schwere Produkte, die die Viskosität erhöhen und so den Wärmeübertragungskoeffizienten herabsetzen.

**[0006]** In zahlreichen Veröffentlichungen werden Produkte zur Erfüllung aller der obigen Kriterien vorgeschlagen, aber die Palette von Produkten, die insbesondere bei Normaldruck in einem Temperaturbereich von Umgebungstemperatur bis ungefähr 350°C verwendet werden kann, ist begrenzt.

**[0007]** In dem Aufsatz von COMMANDEUR et al. mit dem Titel "Une nouvelle famille de fluides thermiques haute performances" (Inf. Chimie Nr. 376, 1996, Seite 93–96) und in KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical technologie, 4. Auflage, Band 12, Seite 993–1006, findet sich eine Liste der wichtigsten im Handel erhältlichen Wärmeübertragungsflüssigkeiten.

**[0008]** Als Beispiele für derartige Produkte seien insbesondere Gemische von Isomeren von Dibenzyltoluol, teilhydrierte Terphenyle, Benzolalkylate und Gemische von Biphenyl und Diphenylether genannt.

**[0009]** Furukawa Y. et al. beschreiben in der am 7. Oktober 1974 veröffentlichten Patentanmeldung JP 74 105 781 Wärmeübertragungsflüssigkeiten, die im wesentlichen aus Verbindungen der Formel:



worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unter Wasserstoff und einem Niederalkylrest, wie CH<sub>3</sub>, ausgewählt sind und n gleich 1 oder 2 ist, bestehen.

**[0010]** Die thermische Stabilität dieser Produkte wurde unter Stickstoffdruck bei Temperaturen von höchstens 340°C evaluiert.

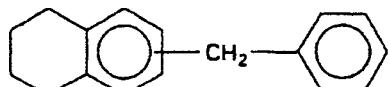
**[0011]** So wurde 1-Phenyl-1-(5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethan (Formel (I), worin R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>5</sup> = CH<sub>3</sub>, n = 1) bei 340°C unter einem Stickstoffdruck von 15 kg/cm<sup>2</sup> über einen Zeitraum von 14 Tagen geprüft und zeigt keine wesentliche Änderung des Flammpunkts, der Viskosität und der Farbe.

**[0012]** In der internationalen Patentanmeldung WO98/50483 wurde ein Gemisch von 1,2,3,4-Tetrahy-

dro-5-(1-phenylethyl)naphthalin und 1,2,3,4-Tetrahydro-6-(1-phenylethyl)naphthalin, das von der Firma Dow Chemical Company unter der Bezeichnung Dowtherm RP vertrieben wird, mit anderen Wärmeübertragungsflüssigkeiten kombiniert, um deren thermische Stabilität zu verbessern.

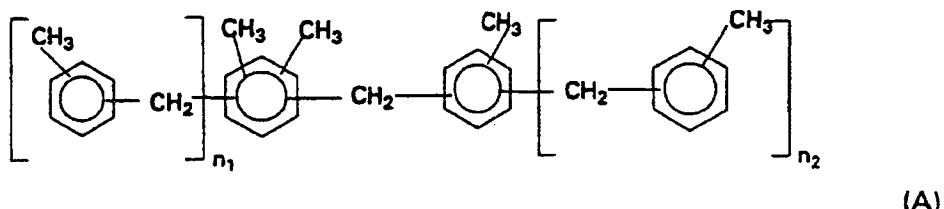
**[0013]** Bei eigenen Forschungsarbeiten wurden nun Wärmeübertragungsflüssigkeiten mit verbesserter thermischer Stabilität auf Basis von Polyphenylmethan gefunden, die bei hohen Temperaturen von höchstens 370°C und vorzugsweise zwischen 320°C und 360°C unter Überdruck oder Normaldruck verwendet werden können und alle obigen Kriterien erfüllen.

**[0014]** Gegenstand der Erfindung ist daher eine Wärmeübertragungsflüssigkeit, die bei Temperaturen von höchstens 370°C und vorzugsweise zwischen 320°C und 360°C verwendet werden kann, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Gemisch von Isomeren der Formel:



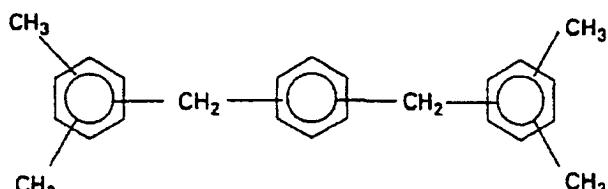
(Y)

und/oder ein Gemisch von teilhydrierten Polyphenylen und mindestens eine Polyphenylmethan-Zusammensetzung, die unter Zusammensetzungen (I), enthaltend ein Gemisch von Produkten der Formel (A):



(A)

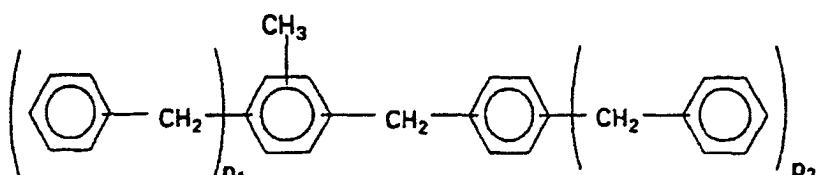
worin  $n_1$  und  $n_2$  gleich 0 oder 1 sind, enthaltend solche Produkte (A), daß  $n_1 + n_2 = 0$ , und solche Produkte (A), daß  $n_1 + n_2 = 1$ , und Produkten der Formel (B)



(B)

Zusammensetzungen (II), enthaltend ein Gemisch von zwei Produkten (C) und (D), worin:

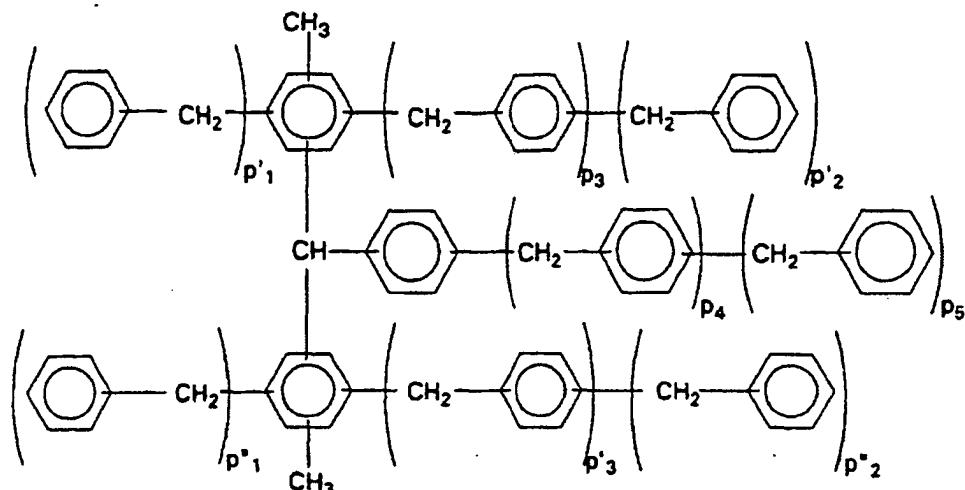
- es sich bei dem Produkt (C) um ein Gemisch von Isomeren der Formel:



(C)

mit  $p_1$  und  $p_2 = 0, 1$  oder  $2$ , mit der Maßgabe, daß  $p_1 + p_2 \leq 3$ , handelt und

- es sich bei dem Produkt (D) um ein Gemisch von Isomeren der Formel:



(D)

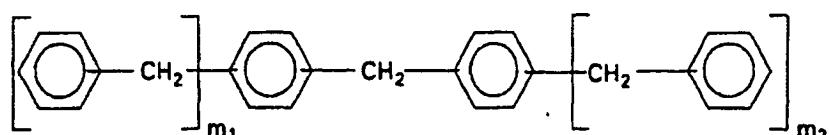
mit  $p'_1$ ,  $p''_1$  und  $p_4 = 0, 1$  oder  $2$ ,

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

mit der Maßgabe, daß  $p'_1 + p''_1 + p'_2 + p''_2 + p_3 + p'_3 + p_4 + p_5 \leq 2$ , handelt,

Zusammensetzungen (III), enthaltend ein Gemisch von zwei derartigen Produkten (A1) und (A2), daß:

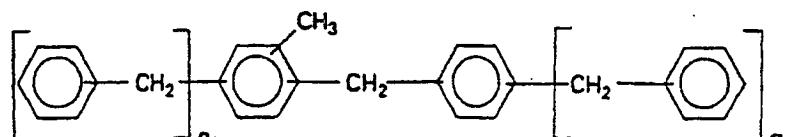
- es sich bei dem Produkt (A1) um ein Gemisch von Isomeren der Formel:



(A1)

mit  $m_1$  und  $m_2 = 0, 1$  oder  $2$ , mit der Maßgabe, daß  $m_1 + m_2 \leq 3$ , handelt und

- es sich bei dem Produkt (A2) um ein Gemisch von Isomeren der Formel:



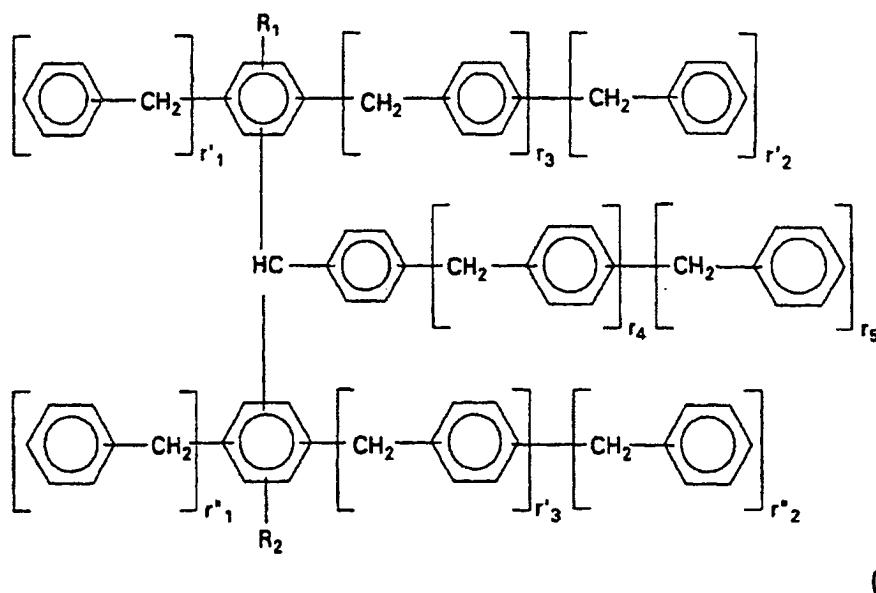
(A2)

mit  $q_1$  und  $q_2 = 0, 1$  oder  $2$ , mit der Maßgabe, daß  $q_1 + q_2 \leq 3$ , handelt,

und mindestens eine der Verbindungen (A1) und (A2) ein Isomer mit drei Benzolkernen umfaßt,

Zusammensetzungen (IV), enthaltend die beiden Produkte (A1) und (A2) und mindestens eine unter den folgenden Produkten (E1), (E2) oder (E3) ausgewählte Verbindung:

- (E1) ein Isomer oder ein Gemisch 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  $r_5 = 0$  oder 1,

mit der Maßgabe, daß  $r'_1 + r''_1 + r'_2 + r''_2 + r''_3 + r'_3 + r_4 + r_5$  kleiner gleich 2 ist,

wobei  $R_1$  und  $R_2$  für ein Wasserstoffatom stehen, ist,

(E2) ein Isomer oder Gemisch von Isomeren der gleichen allgemeinen Formel wie (E1), jedoch mit der Abwandlung, daß  $R_1$  und  $R_2$  für Methyl stehen und die Koeffizienten  $r$  durch  $s$  ersetzt sind und die gleiche Bedeutung besitzen, ist,

(E3) ein Isomer oder Gemisch von Isomeren der gleichen allgemeinen Formel wie (E1), jedoch mit der Abwandlung, daß  $R_1$  und  $R_2$  verschieden sind und für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest stehen und die Koeffizienten  $r$  durch  $t$  ersetzt sind und die gleiche Bedeutung besitzen, ist, ausgewählt ist, enthält.

**[0015]** Erfindungsgemäß können die Zusammensetzungen (I) Produkt (A) mit zwei Kernen, (Methylbenzyl)xytol, und Produkt (A) mit drei Kernen, welches als Bis(Methylbenzyl)xytol bezeichnet wird, enthalten. Dieses Produkt (A) mit drei Kernen kann ein solches Produkt, das  $n_1 = 1$  und  $n_2 = 0$  ist, ein solches Produkt, das  $n_1 = 0$  und  $n_2 = 1$  ist, oder ein Gemisch dieser beiden letzten Produkte sein. Die Polyarylalkan-Zusammensetzung kann auch solche Produkte enthalten, bei denen  $n_1 = 1$  und  $n_2 = 1$  ist.

**[0016]** Als Beispiel für erfindungsgemäß verwendbare Zusammensetzungen (I) sei die von der Firma ELF ATOCHEM S. A. unter der Bezeichnung JARYTHERM AX 320 vertriebene Polyphenylmethan-Zusammensetzung genannt, die mehr als 99% an Verbindungen mit 2 und 3 Kernen enthält.

**[0017]** Als Beispiel für erfindungsgemäß verwendbare Zusammensetzungen (II) seien die von der Firma ELF ATOCHEM S. A. unter der Bezeichnung JARYTHERM BT 06 vertriebene Polyarylalkan-Zusammensetzung, die mindestens 70 Gew.-% eines Gemisches von Benzyltoluol-Isomeren (Produkt (C),  $p_1 = p_2 = 0$ ), mindestens 20 Gew.-% Dibenzyltoluol-Isomere (Produkt (C),  $p_1 = 1$ ,  $p_2 = 0$  oder  $p_1 = 0$  und  $p_2 = 1$ ) und Ditolyphenylmethan (Produkt (D),  $p'_1 + p''_1 + p'_2 + p''_2 + p'_3 + p''_3 + p'_4 + p''_4 + p_5 = 0$ ) enthält; und die von der Firma Elf ATOCHEM S. A. unter der Bezeichnung JARYTHERM DBT vertriebene Polyphenylmethan-Zusammensetzung, die im wesentlichen aus 95 bis 98 Gew.-% Dibenzyltoluol-Isomeren (Produkt (C),  $p_1 + p_2 = 1$ ) und 2 bis 5 Gew.-% Ditolyphenylmethan besteht, genannt.

**[0018]** Diese Zusammensetzungen sind nach den Verfahren gemäß den Patentschriften EP 136 230-B1, EP 299 867-B1, EP 384 818-B1 und EP 500 435-B1 erhältlich, bei denen Toluol oder Xylol chloriert und dann eine Friedel-Crafts-Kondensation an Toluol, Xylol (Isomerengemisch), einem Gemisch aus Toluol und Xylol, Benzol oder einem Gemisch aus Benzol und Toluol durchgeführt wird. Nach Beendigung der Umsetzung wird nicht umgesetzter Reaktand bzw. werden nicht umgesetzte Reaktanden direkt abdestilliert, wonach das Rohprodukt einer Dechlorierungsbehandlung unterworfen werden kann, wie in der Patentschrift EP 306 398-B1 beschrieben.

**[0019]** So sind die Zusammensetzungen (II) beispielsweise nach einem in der Patentschrift EP 136 230-B1 beschriebenen Verfahren erhältlich, bei dem in einem ersten Schritt Chlor durch radikalische Reaktion in Gegenwart eines Radikalbildners bei einer Temperatur zwischen 50°C und 100°C mit Toluol umgesetzt wird, wo-

nach das Reaktionsprodukt aus dem ersten Schritt in einem zweiten Schritt einer Kondensationsreaktion mit Toluol in Gegenwart von  $\text{FeCl}_3$  bei einer Temperatur zwischen 50°C und 100°C unterworfen wird.

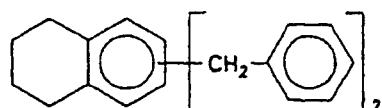
**[0020]** Die Zusammensetzungen (I) sind nach einem in der Patentschrift EP 0 50 435-B1 beschriebenen Verfahren erhältlich, bei dem (Methyl)benzylchlorid in Gegenwart von  $\text{FeCl}_3$  mit Xylol kondensiert wird.

**[0021]** Erfindungsgemäß handelt es sich bei dem Gemisch von Isomeren der Formel (Y) vorzugsweise um ein Gemisch von 5-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin und 6-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin.

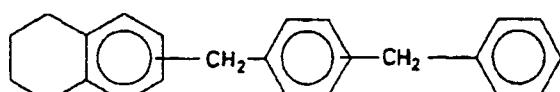
**[0022]** Dieses Isomerengemisch ist durch Umsetzung von Benzylchlorid mit 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators, wie  $\text{FeCl}_3$ , erhältlich.

**[0023]** Die Erfindung betrifft auch eine Wärmeübertragungsflüssigkeit auf Basis eines Gemisches von Isomeren der Formel (Y) und/oder eines Gemisches von teilhydrierten Polyphenylen und mindestens einer unter den Zusammensetzung (I), (II), (III) oder (IV) ausgewählten Polyphenylmethan-Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß außerdem (Y) im Gemisch mit den folgenden Verbindungen (Y1) und (Y2) vorliegt:

- (Y1) ist ein Gemisch von Monobenzylierungsverbindungen von (Y) der Formeln:

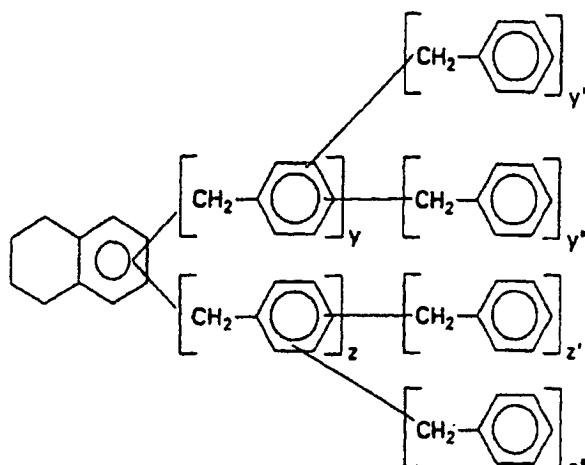


und



(Y1)

- (Y2) ist ein Gemisch von Mono- oder Polybenzylierungsverbindungen von (Y1) der Formeln:



(Y2)

mit  $y$  und  $z = 0, 1$  oder  $2$ ;  $y', y'', z', z'' = 0$  oder  $1$ , mit den Maßgaben, daß  $y + z$  niemals gleich  $0$  ist,  $y' + y'' + z' + z'' \geq 1$  und  $y + z + y' + y'' + z' + z'' \geq 3$ .

**[0024]** Erfindungsgemäß liegen die Verbindungen (Y), (Y1) und (Y2) in dem Gemisch aus (Y) + (Y1) + (Y2) in den folgenden Gewichtsanteilen vor:

- zwischen 60 und 90% Verbindungen der Formel (Y),
- zwischen 9 und 35% Verbindungen der Formel (Y1),
- zwischen 0,1 und 10% Verbindungen der Formel (Y2).

**[0025]** Das Gemisch von Isomeren der Formel (Y) ist nach einem Verfahren erhältlich, bei dem man Benzylchlorid in Gegenwart eines anorganischen Halogenids oder auch einer Protonensäure mit einem molaren Überschuß von 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin) umsetzt.

**[0026]** Diese Umsetzung erfolgt in der Praxis bei einer Temperatur zwischen 30°C und 150°C und vorzugsweise zwischen 50°C und 100°C.

**[0027]** Unter den anorganischen Halogeniden können Eisen(III)chlorid, Antimontrichlorid, Titanetrachlorid oder auch Aluminiumchlorid in Gewichtsanteilen, bezogen auf die eingesetzten Reaktanten, von üblicherweise zwischen 50 ppm und 1% und vorzugsweise zwischen 100 ppm und 0,5% verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man Eisen(III)chlorid. Protonensäuren können ebenfalls verwendet werden: beispielsweise Schwebfelsäure mit einer Konzentration zwischen 70 und 95 Gew.-%. In Betracht kommt auch der Einsatz von Zeolithen oder auch bestimmten anorganischen Oxiden.

**[0028]** Nach Abdestillieren des überschüssigen Tetralins wird das anorganische Halogenid oder die Protonensäure nach einer beliebigen bekannten Technik entfernt, wie durch Waschen mit Wasser und anschließendes Trocknen bei Verwendung einer Protonensäure und Behandlung mit Natriummethylat, wie in der Patentschrift EP 306 398 B1 beschrieben, im Fall der Verwendung eines anorganischen Halogenids.

**[0029]** Das so behandelte Produkt wird dann entweder einer Flashverdampfung zur Entfernung von Spuren von Verunreinigungen, die aus den Ausgangsstoffen oder dem Verfahren stammen oder einen zufälligen Ursprung haben, sowie etwaigen Katalysatorrückständen oder einer fraktionierten Destillation zur Gewinnung von Fraktionen, die die Verbindungen (Y), (Y1) und/oder (Y2) enthalten, unterworfen. Aus diesen Fraktionen kann man Zusammensetzungen mit gut definierten Gehalten der Verbindungen (Y), (Y1) und (Y2) herstellen.

**[0030]** Die Charakterisierung der Verbindungen (Y), (Y1) und (Y2) und ihrer Gehalte in verschiedenen Destillationsfraktionen kann mittels GC-Analyse und anschließender Protonen-NMR-Analyse in CCl<sub>4</sub> mit Tetramethylsilan als Referenz durchgeführt werden.

**[0031]** Es fällt auch in den Schutzbereich der Erfindung, anstelle von Tetralin ein Gemisch von mehr oder weniger hydrierten Naphthalinverbindungen zu verwenden. Diese Gemische enthalten im allgemeinen 80 bis 90 Gew.-% Tetralin, wobei der Rest auf 100% aus variablen Mengen von Decalin und nicht umgesetztem Naphthalin besteht.

**[0032]** Bei den erfindungsgemäß verwendbaren teilhydrierten Polyphenylen handelt es sich um teilhydrierte Biphenyle, wie Phenylcyclohexan oder auch komplexe Gemische aus Terphenylen (ortho-, meta- und para-isomere) und mehr oder weniger hydrierten Quaterphenylen im Verhältnis 80/20. Die sind im Handel erhältlich.

**[0033]** Was die Polyphenylmethan-Zusammensetzungen angeht, so verwendet man vorzugsweise Zusammensetzungen der Formel (I) oder (II).

**[0034]** Die erfindungsgemäße Wärmeübertragungsflüssigkeit ist durch einfaches Mischen der Produkte erhältlich. Möglich ist auch die Herstellung dieser Mischung durch Umsetzung von Benzylchlorid mit Toluol (oder Benzyltoluol) und Tetralin.

**[0035]** Die erfindungsgemäße Wärmeübertragungsflüssigkeit enthält mindestens 50 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 75 Gew.-% mindestens einer Polyphenylmethan-Zusammensetzung (I), (II), (III) oder (IV).

**[0036]** Der Rest auf 100 Gew.-% kann ein Gemisch von Isomeren der Formel (Y), ein Gemisch von Produkten der Formel (Y), (Y1) und (Y2), teilhydrierte Polyphenyle oder auch ein Gemisch von Isomeren der Formel (Y) oder des Gemisches von Produkten der Formeln (Y), (Y1) und (Y2) mit teilhydrierten Polyphenylen umfassen.

**[0037]** Die erfindungsgemäßen Wärmeübertragungsflüssigkeiten, die aus Gemischen bestehen, die ein Gemisch von Isomeren der Formel (Y) oder ein Gemisch von Verbindungen der Formeln (Y), (Y1) und (Y2) und/oder teilhydrierte Polyphenyle mit Polyphenylmethan-Zusammensetzungen (I), (II), (III) oder (IV) enthalten, haben den Vorteil, daß sie eine höhere thermische Stabilität haben als die Polyphenylmethan-Zusammensetzungen bei alleiniger Verwendung.

**[0038]** Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

## BEISPIELE

## 1. Verwendete Wärmeübertragungsflüssigkeiten:

- JARYTHERM DBT, das im folgenden als DBT bezeichnet wird; vertrieben von der Firma ELF ATOCHEM S. A. DBT besteht im wesentlichen aus 95 bis 98 Gew.-% Dibenzyltoluol-Isomeren [Produkt (C) mit  $p_1 + p_2 = 1$ ] und 2 bis 5% Ditolylphenylmethan und hat einen Siedepunkt bei Normaldruck von 390°C.
  - JARYTHERM BT06, das im folgenden als BT06 bezeichnet wird; vertrieben von der Firma ELF ATOCHEM S. A.
- Die Zusammensetzung von BT06 ist oben beschrieben worden.
- JARYTHERM AX320, das im folgenden als AX320 bezeichnet wird; vertrieben von der Firma ELF ATOCHEM S. A.
- AX320 enthält > 99 Gew.-% 2- und 3-kernige Aromaten.
- DOWTHERM RP, das im folgenden als RP bezeichnet wird; vertrieben von der Firma DOW CHEMICAL Co. DOWTHERM RP ist ein Isomerengemisch aus 1,2,3,4-Tetrahydro-5-(1-phenylethyl)naphthalin und 1,2,3,4-Tetrahydro-6-(1-phenylethyl)naphthalin mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von 354°C.
  - THERMINOL 66, das im folgenden als HT bezeichnet wird; vertrieben von der Firma MONSANTO. THERMINOL 66 ist ein Gemisch von teilhydrierten Terphenylen mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von 359°C.

## 2. Herstellung des Isomerengemisches aus 5-Benzyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin und 6-Benzyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin, das im folgenden als BTHN bezeichnet wird, und eines die Verbindungen der Formel (Y), (Y1) und (Y2) enthaltenden Gemischs, das als PBTHN bezeichnet wird:

**[0039]** In einem 10-l-Reaktor mit Rührer, aufsteigendem Kühler, Stickstoffeinleitung, Temperaturmessstutzen, Tropftrichter und Heizeinrichtung werden 5404 g 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin mit einer Reinheit von 98,5%, d.h. 40,94 mol, vorgelegt. Das Produkt wird unter Stickstoffspülung und Röhren auf 120°C erhitzt.

**[0040]** Der Ausgang des Kühlers wird dann mit einer wassergefüllten Gaswaschflasche verbunden.

**[0041]** Nach Zugabe von 6,7 g wasserfreiem  $\text{FeCl}_3$  werden immer noch unter Stickstoffspülung 1295,4 g Benzylchlorid in einer Reinheit von 99%, d.h. 10,24 mol, über einen Zeitraum von 3 Stunden und 30 Minuten zugegeben. Das 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin/Benzylchlorid-Molverhältnis beträgt 4.

**[0042]** Am Ende des Eintragens des Benzylchlorids stellt man fest, daß die abgegebene und in der Gaswaschflasche abgefangene HCl-Menge 9,14 mol beträgt.

**[0043]** Der Benzylchloridgehalt in der Reaktionsmischung beträgt 0,74 Gew.-%.

**[0044]** Die Umsetzung wird unter Röhren und Stickstoffspülung 1 Stunde bei 120°C und dann 1 Stunde bei 130°C fortgesetzt.

**[0045]** Die Gesamtmenge an abgegebenem und in der Gaswaschflasche abgefangenem HCl beträgt 10,2 mol.

**[0046]** Der Benzylchlorid-Endgehalt in der Reaktionsmischung beträgt ungefähr 0,02 Gew.-%. Nach Abkühlen auf Umgebungstemperatur unter Stickstoffspülung wird der Reaktorinhalt (6325 g) dann in einen 10-l-Destillationsrundkolben mit aufgesetzter adiabatischer Kolonne mit einer Höhe von 50 cm und Glasspiralenfüllung (Kolonneneffizienz gleich ungefähr 3 theoretische Böden) mit aufgesetztem einfachem Destillationskopf und Kühler gegeben.

**[0047]** Das nicht umgesetzte 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin wird durch Destillation unter einem Druck von 40 mm Quecksilber zurückgewonnen.

**[0048]** Die Destillation wird über einen Zeitraum von 4 Stunden bei einer Sumpftemperatur von 130°C bis 239°C und einer Kopftemperatur von 115°C bis 118°C über den größten Teil der Destillation mit einem Anstieg auf 142°C am Ende der Destillation durchgeführt.

**[0049]** Man gewinnt 4200 g einer farblosen Flüssigkeit mit einem 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-Gehalt von mehr als 98,5%, die zu einem nachfolgenden Arbeitsgang zurückgeführt werden kann.

**[0050]** Der Destillationssumpf (2105 g), der weniger als 0,14 Gew.-% 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin enthält, wird dann einem Arbeitsgang zur Entfernung von kleinen Mengen von organischen Chlorrückständen unterworfen, bei dem der Destillationssumpf in einem Reaktor unter Röhren und Stickstoffüberlagerung über einen Zeitraum von 3 Stunden bei 300°C mit ungefähr 21 g pulverförmigem CH<sub>3</sub>ONa (1 Gew.-%, bezogen auf das zu behandelnde Produkt) behandelt wird.

**[0051]** Das so behandelte Produkt wird dann einer fraktionierten Destillation in der vorher verwendeten Destillationsapparatur unterworfen.

**[0052]** Man erhält eine Fraktion mit einem Gewicht von 1400 g eines Produkts mit einer Siedetemperatur von 218/220°C unter einem Druck von 18 mm Quecksilber, das zu mehr als 98,8 Gew.-% aus einem Gemisch von 6-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (65 Gew.-%) und 5-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (35 Gew.-%) besteht, welches im folgenden als BHTN bezeichnet wird.

**[0053]** Es handelt sich um eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von 353°C, einer Viskosität bei 20°C von 21 mm<sup>2</sup>/s und einem Chlorgehalt von 1 ppm.

**[0054]** Die Destillation wird unter Entfernung der Kolonnenfüllung und Senkung des Drucks auf 12 mm Quecksilber fortgesetzt.

**[0055]** Man gewinnt verschiedene Fraktionen mit den in nachstehender Tabelle 1 angegebenen Gewichtsanteilen (%) von Mono-, Di- und Tribenzyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalinen:

Fraktion	Gewicht (g)	Siedetemperatur (°C)	Druck (mmHg)	BTHN (%)	DBTHN (%)	TBTHN (%)
1	13,5	220-290	12	20,37	66,3	1,3
2	440	290-305	12	0,44	92,2	5,2
3	69	305-330	12	0,35	45,7	53,5
4	14	330-344	12	0,7	4	93,3

Tabelle 1

**[0056]** In dieser Tabelle 1:

BTHN steht für Monobenzyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (Formel (Y)), bei dem es sich um ein Gemisch aus 6-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (65 Gew.-%) und 5-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (35 Gew.-%) handelt.

DBTHN steht für die Verbindungen der Formel (Y1).

TBTHN steht für die Verbindungen der Formel (Y2), worin  $y + z + y' + y'' + z' + z'' = 3$ .

**[0057]** Durch Mischen von 83 Gewichtsteilen BTHN und 21 Gewichtsteilen von Fraktion 2 erhält man ein Gemisch mit der Bezeichnung PBTHN, das ungefähr 80 Gew.-% BTHN, 19 Gew.-% Verbindungen der Formel Y1 und 1 Gew.-% der Formel Y2, worin  $y + z + y' + y'' + z' + z'' = 3$ , enthält.

**[0058]** Dieses Gemisch – PBTHN – hat einen Siedepunkt bei Normaldruck von 359°C und eine Viskosität bei 20°C von 38 mm<sup>2</sup>/s.

### 3. HERSTELLUNG VON GEMISCHEN VON WÄRMEÜBERTRAGUNGSFLÜSSIGKEITEN:

**[0059]** Die Gemische von Wärmeübertragungsflüssigkeiten wurden durch einfaches Mischen der obigen Wärmeübertragungsflüssigkeiten bei Umgebungstemperatur in einem Rührreaktor aus Glas durchgeführt.

**[0060]** Diese Gemische werden bis zum Erhalt eines homogenen Gemisches gerührt.

**[0061]** An jedem erhaltenen Gemisch wird die Viskosität bei 20°C mit Hilfe eines Rohrviskosimeters bestimmt.

**[0062]** Es wurden die folgenden Gemische hergestellt:

Gemisch	Bestandteile (Gew.-%)
1-NC	DBT 75%, RP 25%
2-C	DBT 75%, BTHN 25%
3-C	DBT 75%, TH 25%
4-C	DBT 80%, TH 20%
5-C	DBT 75%, PBTNH 25%
6-C	BT06 75%, BTHN 25%
7-C	AX320 75%, BTHN 25%

NC bedeutet nicht erfindungsgemäß (zum Vergleich),

C bedeutet erfindungsgemäß.

#### 4. APPARATUR ZUR EVALUIERUNG DER THERMISCHEN STABILITÄT DER WÄRMEÜBERTRAGUNGSFLÜSSIGKEITEN UND ARBEITSWEISE:

**[0063]** Man verwendet einen 1,6-l-Edelstahlreaktor mit Rührer, Temperaturfühler und einem mit einer Dean-Starck-Apparatur mit aufsteigendem Kühler, welcher mit einem graduierten Wassergefäß verbunden ist, verbundenen Ausgang.

**[0064]** Der Reaktor ist mit einem regulierten Heizmantel versehen.

**[0065]** Die Evaluierung der thermischen Stabilität einer Wärmeübertragungsflüssigkeit oder eines Gemischs von Wärmeübertragungsflüssigkeiten wird an 1 kg der Wärmeübertragungsflüssigkeit bzw. des Wärmeübertragungsflüssigkeitsgemischs durchgeführt und besteht aus dem Eintragen des zu evaluierenden Produkts in den Reaktor, Schließen des Reaktors, Spülung mit Inertgas und Erhitzen auf die Versuchstemperatur über einen bestimmten Zeitraum.

**[0066]** Die Kondensate werden zurückgewonnen (am Boden der Dean-Starck-Apparatur), und deren Mengen werden als Funktion der Zeit bestimmt.

**[0067]** Die Bestimmung des Gasvolumens erfolgt an Hand des graduierten Wasserbehälters.

**[0068]** Am Ende des Versuchs wird auch die Viskosität des Reaktorinhalts gemessen.

#### 5. VERSUCHE:

##### 5.1. Vergleichende Evaluierung der thermischen Stabilität von:

5a – DBT alleine (Kontrollversuch),

5b – Gemisch 1NC (DBT/RP – 75/25),

5c – Gemisch 2C (DBT/BTHN – 75/25),

erhitzt auf 360°C über einen Zeitraum von 500 Stunden.

**[0069]** Bei jedem Versuch verwendet man 1 kg Produkt, das unter Normaldruck 500 Stunden auf 360°C erhitzt wird.

**[0070]** Die Ergebnisse sind in den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) angegeben.

**[0071]** [Fig. 1](#) gibt die Kondensatmenge in kg/t Produkt als Funktion der Zeit in Stunden bei 360°C an. Die Kondensate bestehen hauptsächlich aus Toluol, Xylenen und Ethylbenzol.

**[0072]** [Fig. 2](#) gibt die Gasabgabe in m<sup>3</sup>/t Produkt als Funktion der Zeit in Stunden bei 360°C wieder. Die nicht-kondensierbaren gasförmigen Produkte bestehen hauptsächlich aus CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> und kleinen Mengen von leichten Kohlenwasserstoffen.

**[0073]** In diesen [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#):

steht —————♦———— für DBT,  
 steht —————■———— für das Gemisch 1NC,  
 steht —————✗———— für das Gemisch 2C.

[0074] [Fig. 3](#) gibt die Kurven der einfachen Destillation der Produkte, die die Prüfung auf Evaluierung der thermischen Stabilität durchlaufen haben, unter einem Druck von 20 mm Hg wieder.

[0075] In dieser [Fig. 3](#):

steht —————♦———— für die Destillationskurve von DBT nach 500 Stunden bei 360°C,  
 steht —————■———— für die Destillationskurve des Gemisches 1NC nach 500 Stunden bei 360°C,  
 steht —————▲———— für die Destillationskurve des Gemisches 2C nach 500 Stunden bei 360°C.

[0076] Es ist ersichtlich, daß der Gehalt an Dismutationsprodukten mit 2 Ringen und größer gleich 4 Ringen mit BTHN minimal, mit RP mittelmäßig und mit DBT maximal ist.

[0077] In nachstehender Tabelle 2 sind die Anfangsviskositäten und die Viskositäten nach 500 Stunden bei 360°C aufgeführt.

Wärmeübertragungsflüssigkeiten	Viskosität bei 20°C (mm²/s)	
	Anfangsviskosität	Nach 500 h bei 360°C
DBT	53	104
RP	45	-
BTHN	21	-
1NC	50	57
2C	42	47

Tabelle 2

[0078] In Tabelle 3 ist der in den Wärmeübertragungsflüssigkeiten nach 500 Stunden bei 300°C vorliegende Gewichtsprozentgehalt (%) von Anthracen gemäß GC aufgeführt. Anthracen ist ein "Marker" für die Zersetzung von DBT.

[0079] In dieser Tabelle 3 ist auch die Farbe der Produkte nach 500 Stunden bei 300°C angegeben.

Versuche	Anthracen (%)	Farbe
5a	1,46	tief dunkelbraun
5b	0,28	dunkelorange
5c	0,19	hellorange

Tabelle 3

## 5.2. Vergleichende Evaluierung der thermischen Stabilität von:

5a – DBT alleine (Kontrollversuch),  
 5d – Gemisch 3C (DBT/HT; 75/25),  
 erhitzt auf 360°C über einen Zeitraum von 500 Stunden.

[0080] Die Evaluierung wird wie in den Versuchen 5.1 durchgeführt.

[0081] Die Ergebnisse sind in den [Fig. 4](#) und [Fig. 5](#) aufgeführt.

[0082] [Fig. 4](#) gibt die Kondensatmenge in kg/t als Funktion der Zeit in Stunden bei 360°C wieder.

[0083] [Fig. 5](#) gibt die Gasabgabe in m³/t als Funktion der Zeit in Stunden bei 360°C wieder.

[0084] In diesen [Fig. 4](#) und [Fig. 5](#):

steht —■— für DBT,

steht —◆— für das Gemisch 3C.

[0085] In Tabelle 4 sind die Farbe der Wärmeübertragungsflüssigkeiten, deren Viskositäten bei 20°C (mm<sup>2</sup>/s) und deren Gewichtsprozentanteile (%) an Anthracen nach 500 Stunden bei 360°C aufgeführt.

Versuche	Farbe	Viskosität (mm <sup>2</sup> /s)		Anthracen (%)
		Anfangs-viskosität	nach 500 h bei 360°C	
5a	tief dunkelbraun	53	104	1,46
5d	dunkelbraun	57,3	76,5	0,74

Tabelle 4

5.3. Vergleichende Evaluierung der thermischen Stabilität von:

5a – DBT alleine,

5f – Gemisch 5C (DBT/PBTHN, 75/25),

erhitzt auf 360°C über einen Zeitraum von 493 Stunden.

[0086] Die Evaluierung wird wie in 5.1 durchgeführt.

[0087] Die Ergebnisse sind in den [Fig. 6](#) und [Fig. 7](#) aufgeführt.

[0088] [Fig. 6](#) gibt die Kondensatmenge in kg/t als Funktion der Zeit in Stunden bei 360°C wieder.

[0089] [Fig. 7](#) gibt die Gasabgabe in m<sup>3</sup>/t als Funktion der Zeit in Stunden bei 360°C wieder.

[0090] In diesen [Fig. 6](#) und [Fig. 7](#):

steht —◆— für DBT (5a),

steht —■— für das Gemisch 5C (5f)

[0091] [Fig. 8](#) gibt die Kurven der einfachen Destillation der Produkte, die die Prüfung zur thermischen Evaluierung durchlaufen haben, unter einem Druck von 20 mmHg wieder.

[0092] Diese Kurven zeigen, daß der Gehalt an leichten Produkten und schweren Produkten kleiner als für DBT alleine und für DBT-RP (Gemisch 1NC) ist.

[0093] In dieser [Fig. 8](#):

steht —◆— für die Destillationskurve von DBT nach 500 Stunden bei 360°C,

steht —■— für die Destillationskurve des Gemisches 1NC nach 500 Stunden bei 360°C,

steht —▲— für die Destillationskurve des Gemisches 5C nach 493 Stunden bei 360°C.

[0094] In Tabelle 5 sind die Viskositäten bei 20°C (in mm<sup>2</sup>/s) und die Gewichtsprozentanteile (%) an Anthracen nach 493 Stunden bei 360°C aufgeführt.

Versuche	Viskosität (mm <sup>2</sup> /s)		Anthracen (%)
	Anfangs-viskosität	nach 493 h bei 360°C	
5a	54	104 (nach 500 h)	1,46
5f	47	58	0,13

Tabelle 5

## 6. VERGLEICHENDE EVALUIERUNG DER THERMISCHEN STABILITÄT VON:

- 1/ 6a BT06 alleine,  
 6b Gemisch 6C (BT06/BTHN; 75/25),  
 2/ 7a AX320 alleine,  
 7b Gemisch 7C (AX320/BTHN; 75/25).

**[0095]** Die Versuche wurden bei 370°C über einen Zeitraum von 160 Stunden in einem 200-ml-Edelstahlautoklaven mit Temperaturmeßstutzen und Manometer durchgeführt. Man trägt 50 g der zu prüfenden Wärmeübertragungsflüssigkeit ein, spült mit Stickstoff und verschließt dann den Autoklaven, welcher danach in ein elektrisch beheiztes Sandbad gestellt wird. Eine Regelung ermöglicht das Konstanthalten der Temperatur der Wärmeübertragungsflüssigkeiten bei 370°C.

**[0096]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Versuche Parameter	6a	6b	7a	7b
<u>Druck am Ende der Versuche:</u> (in Bar)				
- bei 370°C	5,8	6,2	13	11
- bei 20°C	2	2,5	6,3	5,3
Aussehen des Produkts am Ende des Versuchs	klar-gelb	klar-hell-gelb	dunkelorange mit hohem unlöslichem Anteil bei 20°C	hellorange mit geringem unlöslichem Anteil bei 20°C
<u>Viskosität</u> (mm <sup>2</sup> /s)			(nach Filtration)	(nach Filtration)
- Anfangsviskosität	6,2	8	23,5	23
- am Ende des Versuchs	6,2	7,7	21	20
<u>GC-Analyse</u> (Gew.-%)				
- Verbindung mit 1 Ring	0 → 2,01	0 → 1,19	0 → 3,28	0 → 2,4
- Verbindungen mit > 3 Ringen	0,58 → 1,82	0,52 → 0,88	0,12 → 3,32	0,05 → 1,75
- Anthracen	0 → 0,93	0 → 0,22		
- 2,3-Dimethyl-anthracen			0 → 1,61, wovon 1% bei 20°C unlöslich ist	0 → 0,72, wovon 0,1% bei 20°C unlöslich ist

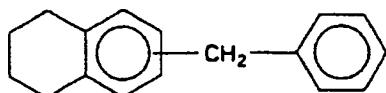
Tabelle 6

**[0097]** In dieser Tabelle versteht man unter Verbindungen mit 1 Ring leichte aromatische Verbindungen, wie Toluol, Xyole und Ethylbenzol, und unter Verbindungen > 3 Ringen Produkte.

**[0098]** Das Aussehen, die Bildung von Verbindungen mit 1 Ring, schweren Verbindungen und Anthracen für die Versuche 6a/6b sowie das Aussehen, die Bildung von Verbindungen mit 1 Ring, schweren Verbindungen und 2,3-Dimethylanthracen und des Drucks für die Versuche 7a/7b belegen die positive Wirkung von BTHN auf die thermische Stabilität von BT06 bzw. AX320.

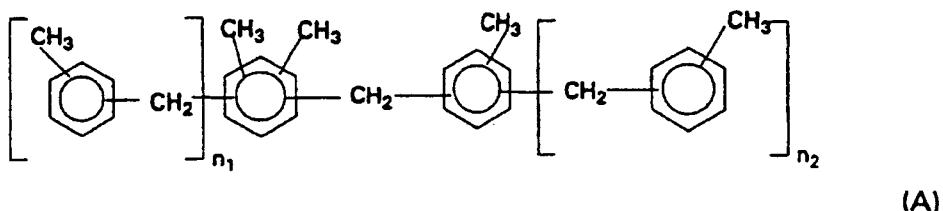
## Patentansprüche

1. Wärmeübertragungsflüssigkeit, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mindestens ein Gemisch von Isomeren der Formel:



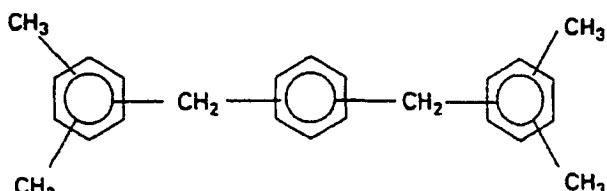
(Y)

und/oder ein Gemisch von teilhydrierten Polyphenylen und mindestens eine Polyphenylmethan-Zusammensetzung, die unter Zusammensetzungen (I), enthaltend ein Gemisch von Produkten der Formel (A):



(A)

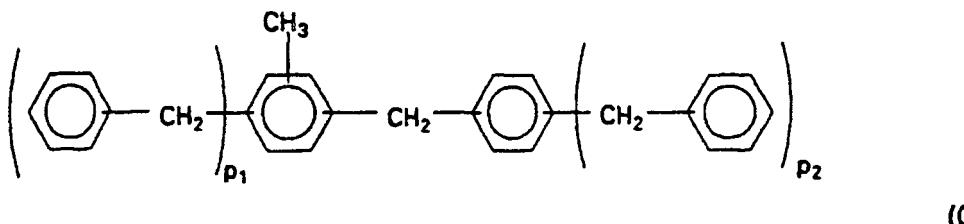
worin  $n_1$  und  $n_2$  gleich 0 oder 1 sind, enthaltend solche Produkte (A), daß  $n_1 + n_2 = 0$ , und solche Produkte (A), daß  $n_1 + n_2 = 1$ , und Produkten der Formel (B)



(B)

Zusammensetzungen (II), enthaltend ein Gemisch von zwei Produkten (C) und (D), worin:

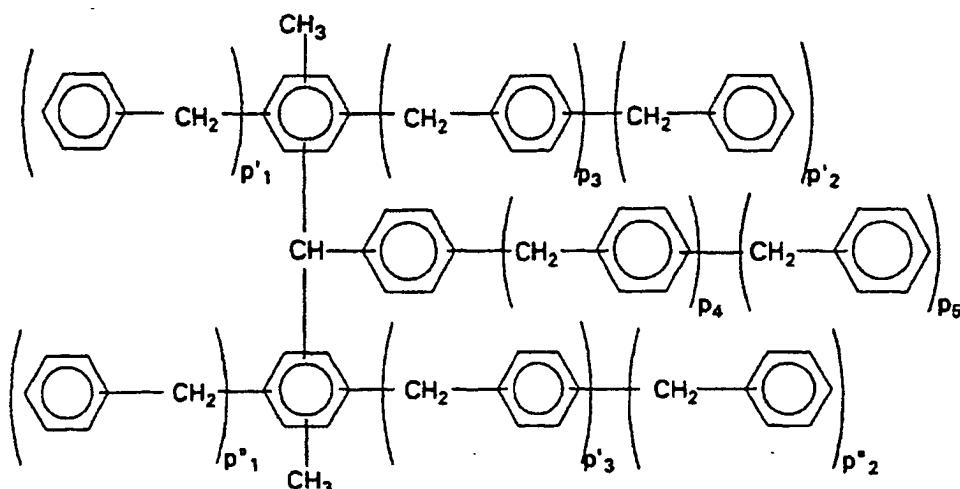
- es sich bei dem Produkt (C) um ein Gemisch von Isomeren der Formel:



(C)

mit  $p_1$  und  $p_2 = 0, 1$  oder  $2$ , mit der Maßgabe, daß  $p_1 + p_2 \leq 3$ , handelt und

- es sich bei dem Produkt (D) um ein Gemisch von Isomeren der Formel:



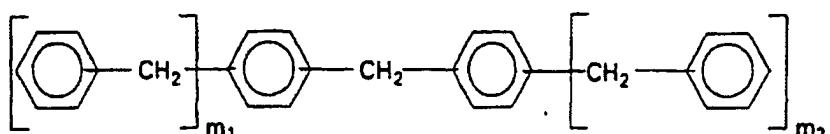
mit  $p'_1, p''_1$  und  $p_4 = 0, 1$  oder  $2$ ,

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

mit der Maßgabe, daß  $p'_1 + p''_1 + p'_2 + p''_2 + p_3 + p'_3 + p_4 + p_5 \leq 2$ , handelt,

Zusammensetzungen (III), enthaltend ein Gemisch von zwei derartigen Produkten (A1) und (A2), daß:

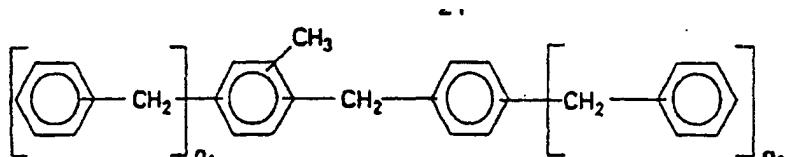
- es sich bei dem Produkt (A1) um ein Gemisch von Isomeren der Formel:



(A1)

mit  $m_1$  und  $m_2 = 0, 1$  oder  $2$ , mit der Maßgabe, daß  $m_1 + m_2 \leq 3$ , handelt und

- es sich bei dem Produkt (A2) um ein Gemisch von Isomeren der Formel:



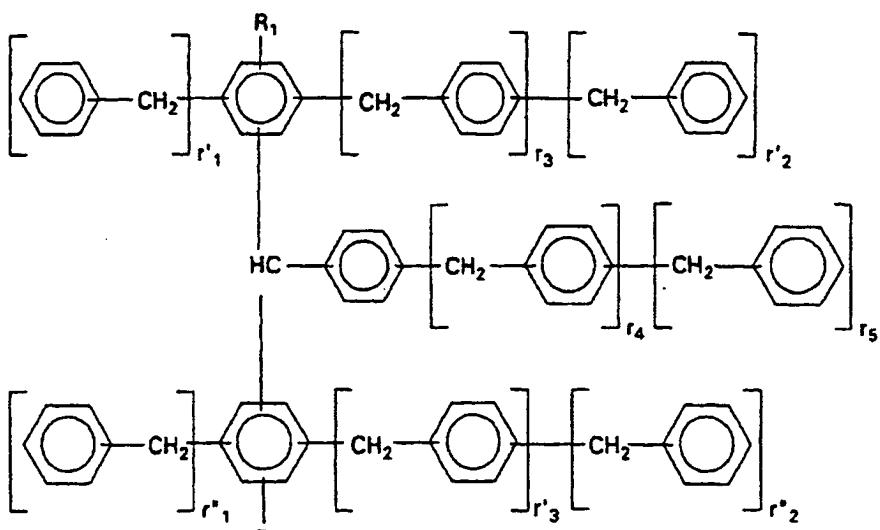
(A2)

mit  $q_1$  und  $q_2 = 0, 1$  oder  $2$ , mit der Maßgabe, daß  $q_1 + q_2 \leq 3$ , handelt,

und mindestens eine der Verbindungen (A1) und (A2) ein Isomer mit drei Benzolkernen umfaßt,

Zusammensetzungen (IV), enthaltend die beiden Produkte (A1) und (A2) und mindestens eine unter den folgenden Produkten (E1), (E2) oder (E3) ausgewählte Verbindung:

- (E1) ein Isomer oder ein Gemisch von Isomeren der Formel:



(E1)

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

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

mit der Maßgabe, daß  $r'_1 + r''_1 + r'_2 + r''_2 + r'_3 + r''_3 + r_4 + r_5$  kleiner gleich  $2$  ist,

wobei  $R_1$  und  $R_2$  für ein Wasserstoffatom stehen, ist,

(E2) ein Isomer oder Gemisch von Isomeren der gleichen allgemeinen Formel wie (E1), jedoch mit der Abwandlung, daß  $R_1$  und  $R_2$  für Methyl stehen und die Koeffizienten  $r$  durch  $s$  ersetzt sind und die gleiche Bedeutung besitzen, ist,

(E3) ein Isomer oder Gemisch von Isomeren der gleichen allgemeinen Formel wie (E1), jedoch mit der Abwandlung, daß  $R_1$  und  $R_2$  verschieden sind und für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest stehen und die Koeffizienten  $r$  durch  $t$  ersetzt sind und die gleiche Bedeutung besitzen, ist, ausgewählt ist, enthält.

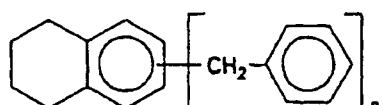
2. Wärmeübertragungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyphenylmethan-Zusammensetzungen (I) mehr als 99 Gew.-% an Verbindungen mit 2 oder 3 aromatischen Kernen – Produkten der Formel (A) mit  $n_1 + n_2 = 0$  und  $n_1 + n_2 = 1$  – enthalten.

3. Wärmeübertragungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyphenylmethan-Zusammensetzungen (II) im wesentlichen aus 95 bis 98 Gew.-% Dibenzyltoluol-Isomeren – Produkten der Formel (C) mit  $p_1 + p_2 = 1$  – und 2 bis 5 Gew.-% Ditolyphenylmethan bestehen.

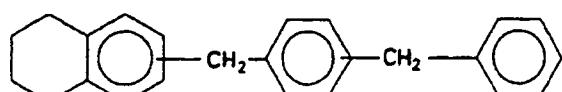
4. Wärmeübertragungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyphenylmethan-Zusammensetzungen (II) mindestens 70 Gew.-% eines Gemisches von Benzyltoluol-Isomeren – Produkten der Formel (C) mit  $p_1 = p_2 = 0$  – mindestens 20 Gew.-% Dibenzyltoluol-Isomere – Produkte der Formel (C) mit  $p_1 + p_2 = 1$ , und Ditolyphenylmethan enthalten.

5. Wärmeübertragungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß außerdem (Y) im Gemisch mit den folgenden Verbindungen (Y1) und (Y2) vorliegt:

- (Y1) ist ein Gemisch von Monobenzylierungsverbindungen von (Y) der Formeln:

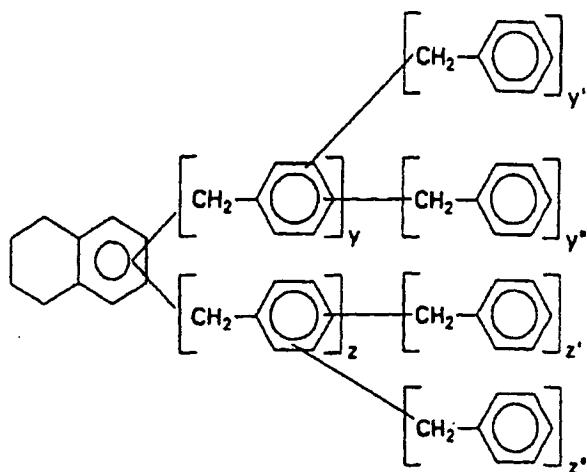


und



(Y1)

- (Y2) ist ein Gemisch von Mono- oder Polybenzylierungsverbindungen von (Y1) der Formeln:



(Y2)

mit  $y$  und  $z = 0, 1$  oder  $2$ ;  $y', y'', z', z'' = 0$  oder  $1$ , mit den Maßgaben, daß  $y + z$  niemals gleich  $0$  ist,  $y' + y'' + z' + z'' \geq 1$  und  $y + z + y' + y'' + z' + z'' \geq 3$ .

6. Wärmeübertragungsflüssigkeit nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Gemisch von Verbindungen der Formeln (Y), (Y1) und (Y2) die Verbindungen in den folgenden Gewichtsanteilen vorliegen:
- zwischen 60 und 90% Verbindungen der Formel (Y),
  - zwischen 9 und 35% Verbindungen der Formel (Y1),
  - zwischen 0,1 und 10% Verbindungen der Formel (Y2).

7. Wärmeübertragungsflüssigkeit nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch von Verbindungen der Formeln (Y), (Y1) und (Y2):
- 80 Gew.-% Verbindungen der Formel (Y),
  - 19 Gew.-% Verbindungen der Formel (Y1),
  - 1 Gew.-% Verbindungen der Formel (Y2) mit  
 $y + z + y' + y'' + z' + z'' = 3$   
enthält.

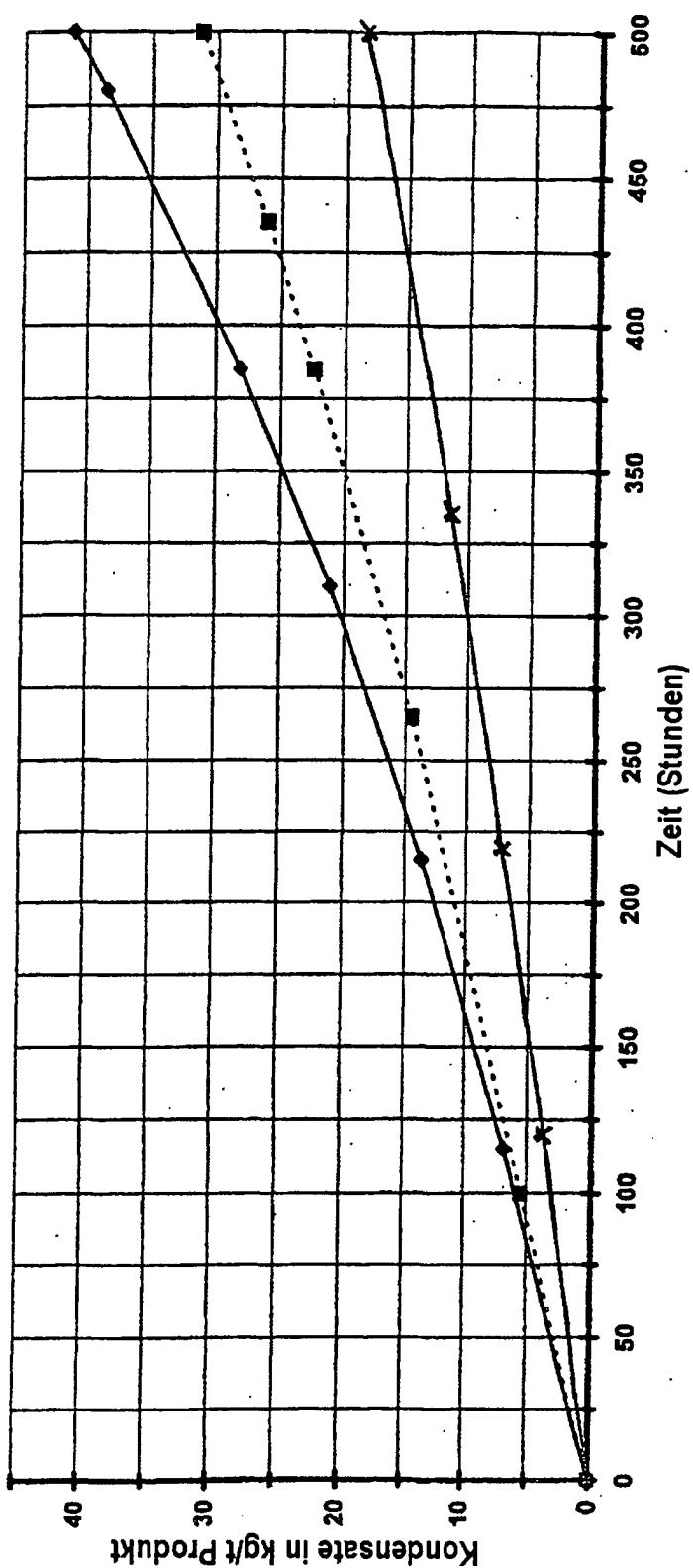
8. Wärmeübertragungsflüssigkeit nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens 50 Gew.-% einer Polyphenylmethan-Zusammensetzung (I), (II), (III) oder (IV) enthält.

9. Wärmeübertragungsflüssigkeit nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens 75 Gew.-% einer Polyphenylmethan-Zusammensetzung (I), (II), (III) oder (IV) enthält.

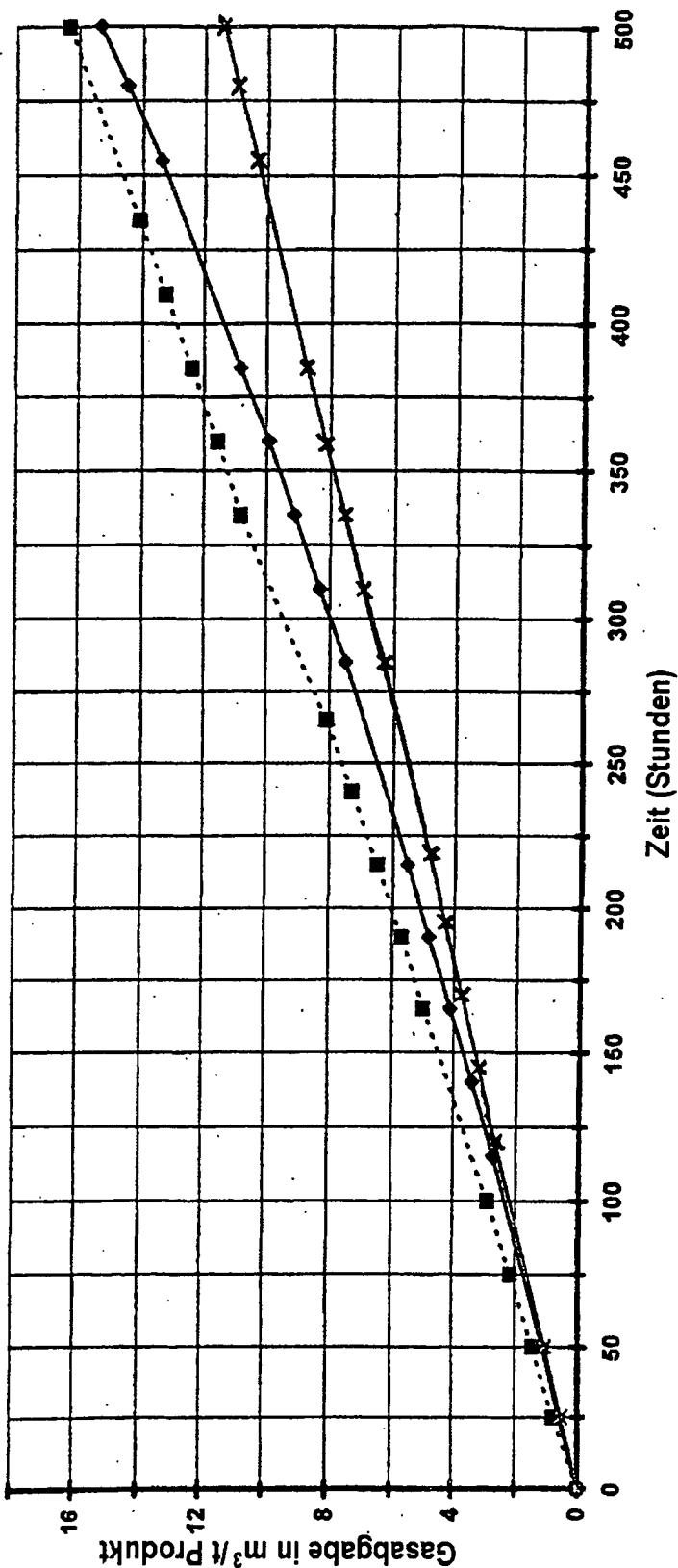
10. Wärmeübertragungsflüssigkeit nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest auf 100 Gew.-% ein Gemisch von Isomeren der Formeln (Y) oder ein Gemisch von Verbindungen (Y), (Y1) und (Y2) oder auch teilhydrierte Polyphenyle umfaßt.

Es folgen 8 Blatt Zeichnungen

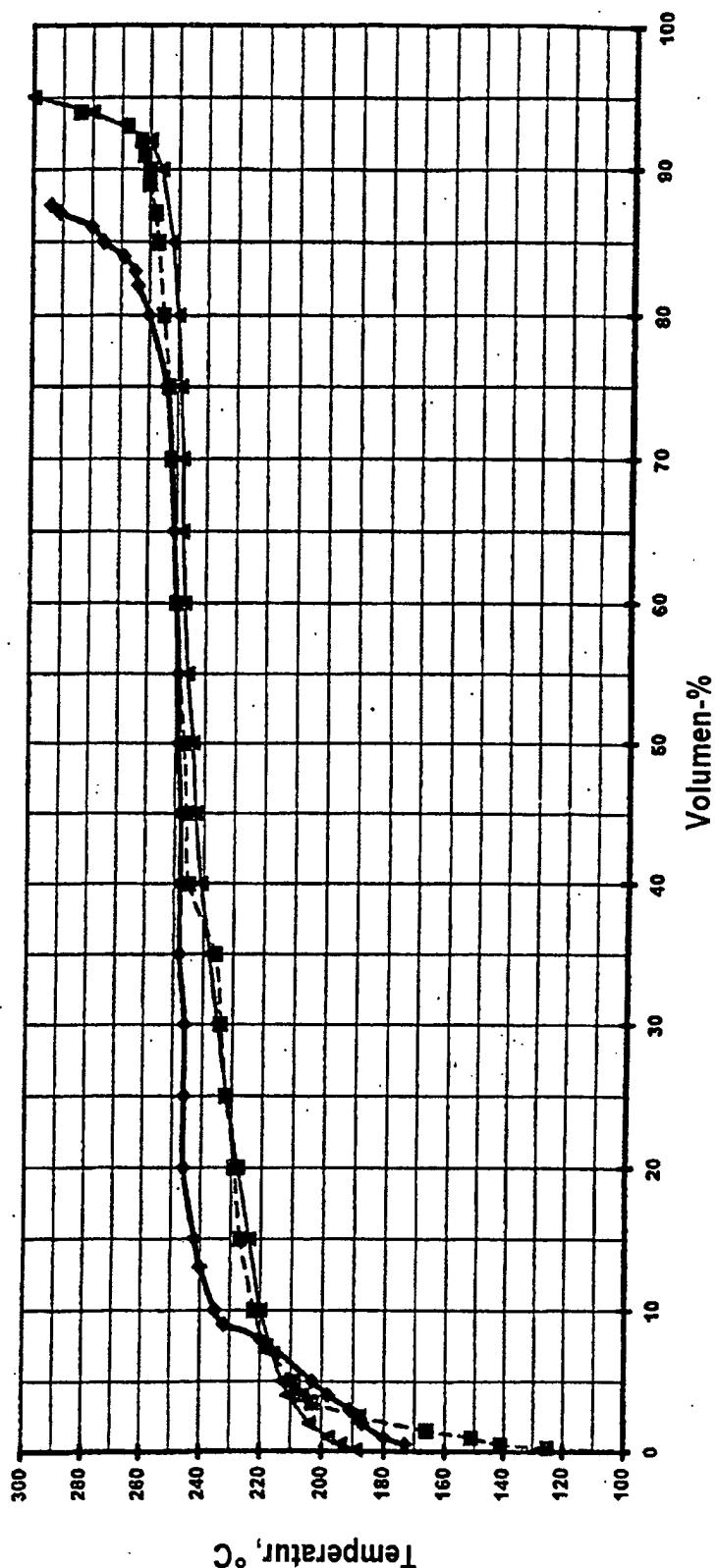
FIGUR 1



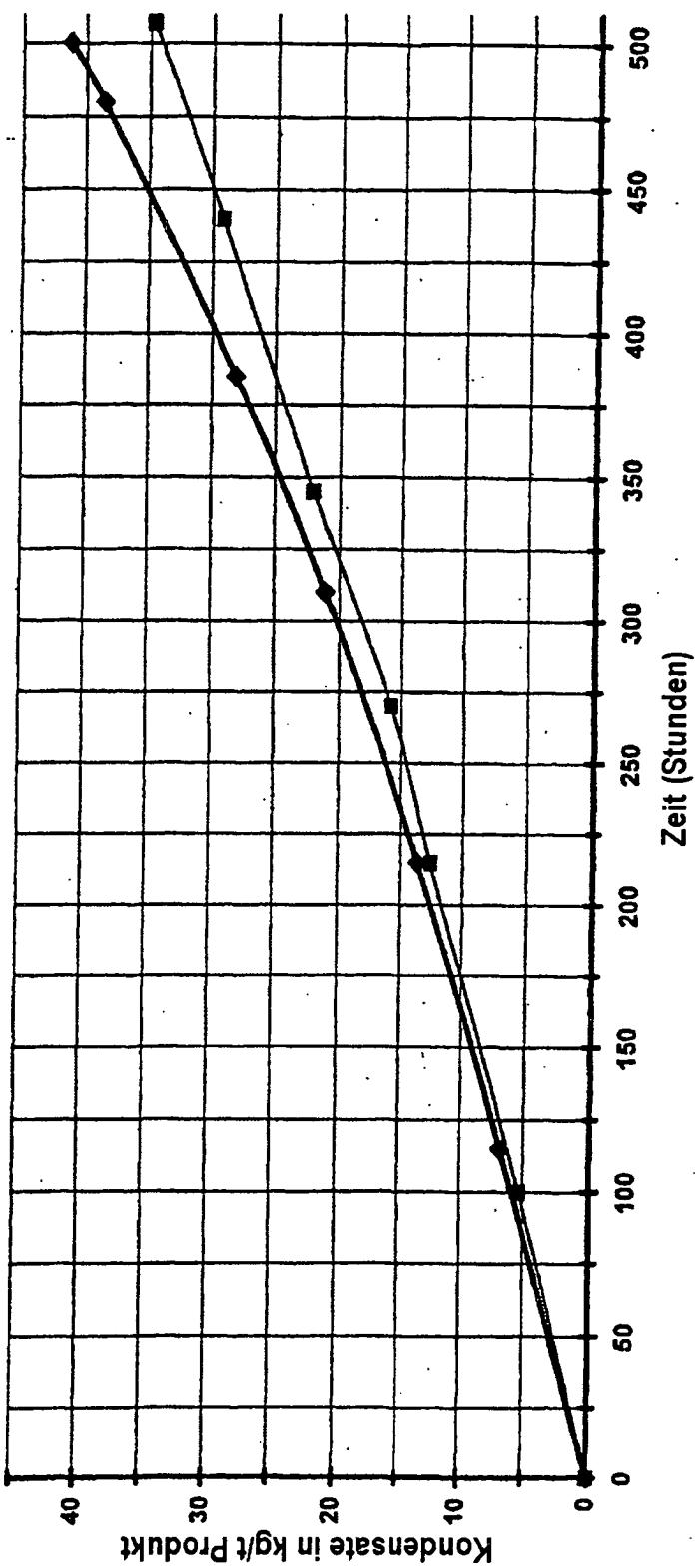
FIGUR 2



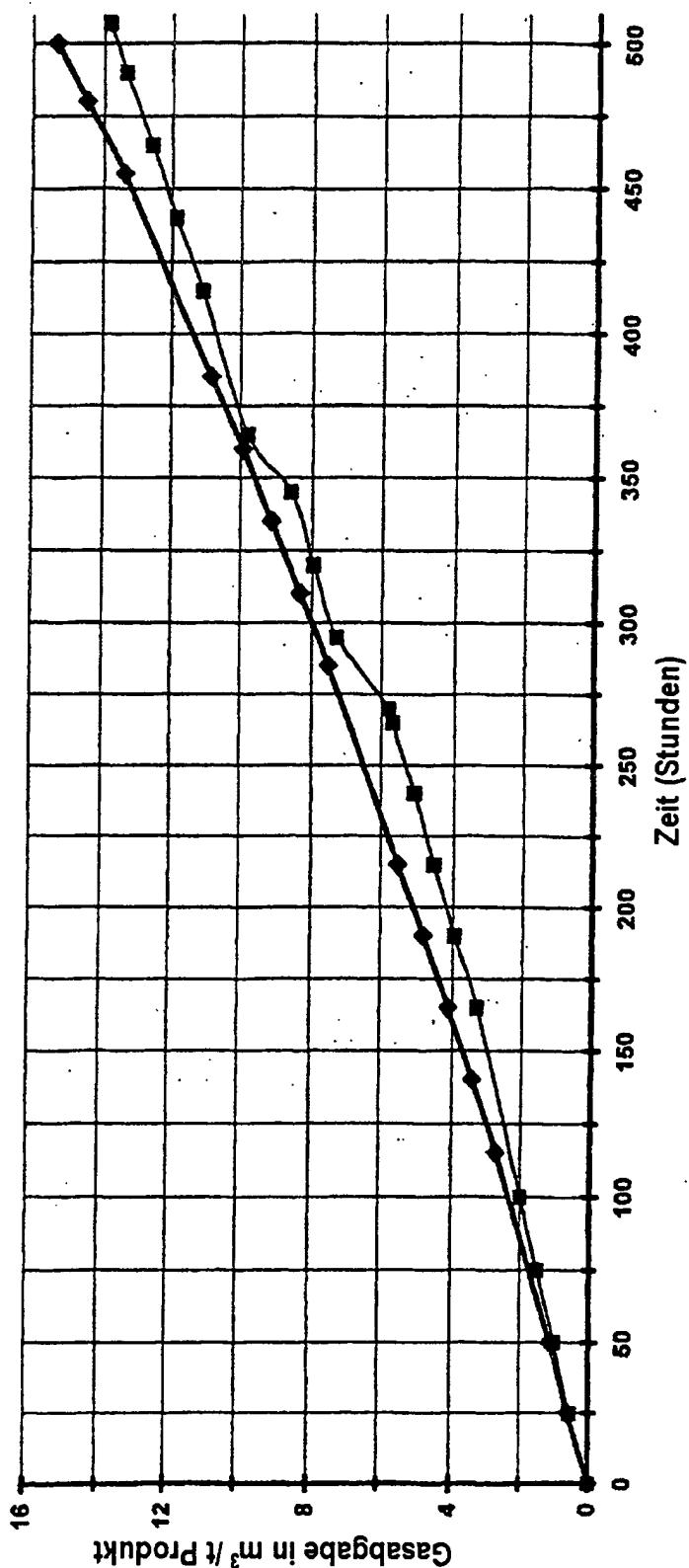
FIGUR 3



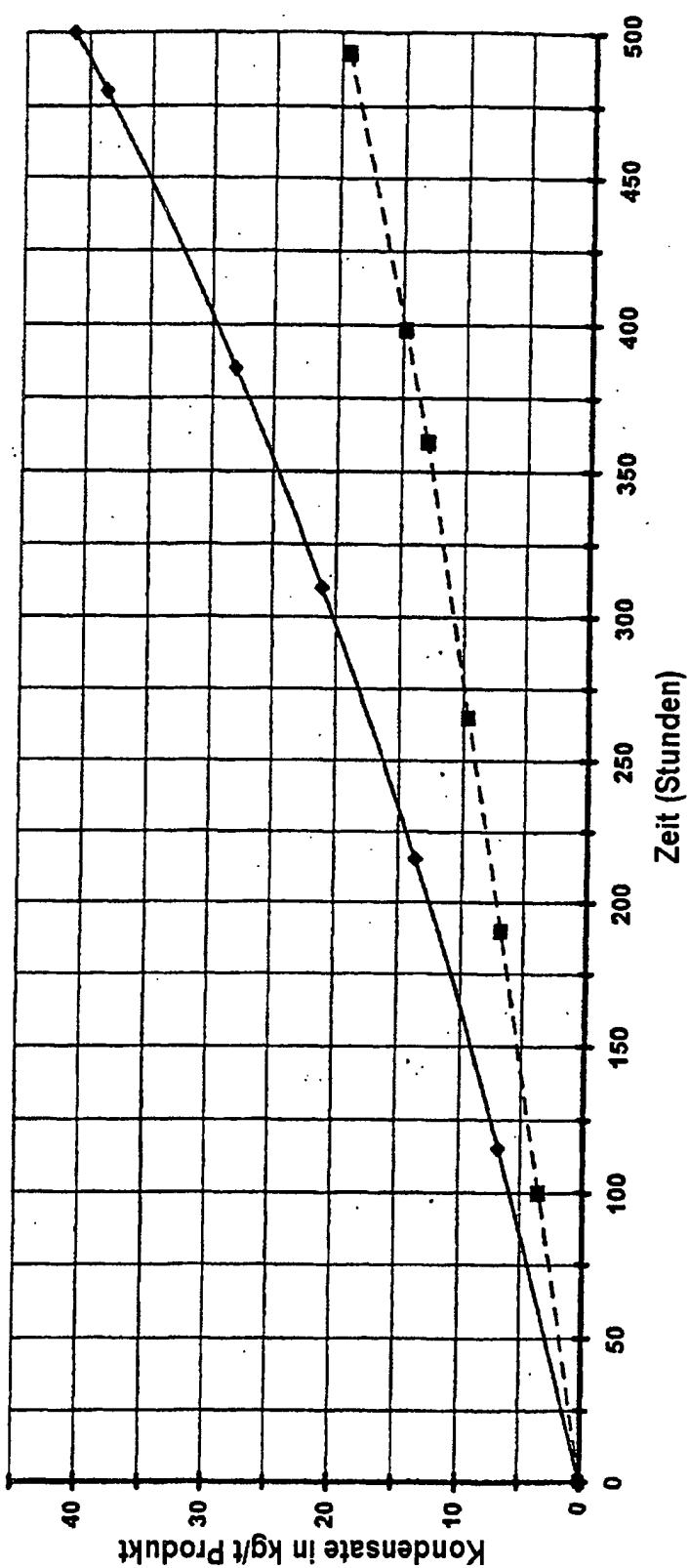
FIGUR



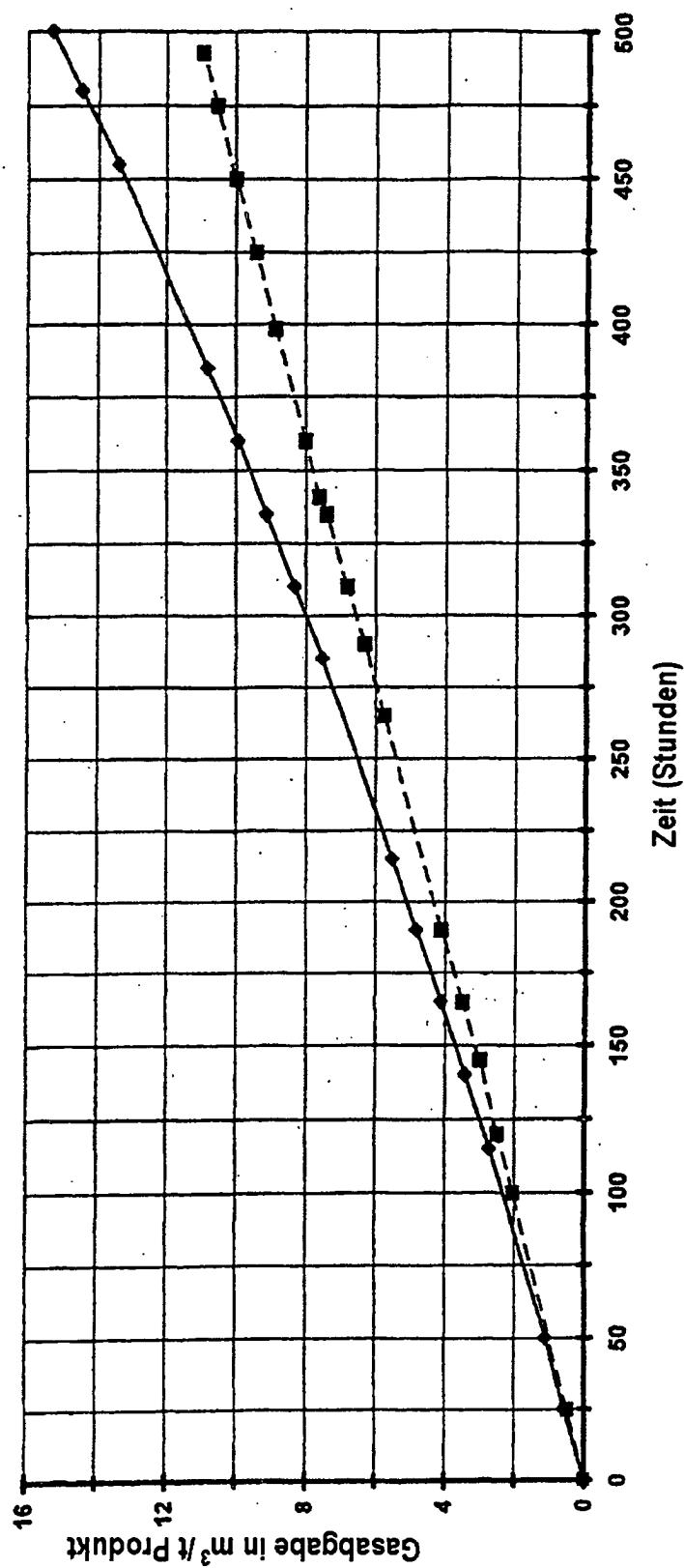
FIGUR 5



FIGUR 6



FIGUR 7



FIGUR 8

