

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87106839.1**

51 Int. Cl.4: **H01B 3/20**

22 Anmeldetag: **12.05.87**

30 Priorität: **21.05.86 DE 3617062**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.88 Patentblatt 88/01

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Kron, Rudolf, Dipl.-Ing.**
Burgweg 12
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Klein, Alfons, Dipl.-Ing.**
Virchowstrasse 9
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: **Wedemeyer, Karlfried, Dr.**
Bilharzstrasse 7
D-5000 Koeln 80(DE)

54 **Imprägniermittel und ihre Verwendung.**

57 Flüssige Zusammensetzungen mit dielektrischen Eigenschaften enthaltend Ditolylolether-Isomerengemische und Alkylbenzole.

EP 0 250 795 A2

Imprägniermittel und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft neue flüssige Zusammensetzungen mit vorteilhaften dielektrischen Eigenschaften und ihre Verwendung als Imprägniermittel in elektrischen Vorrichtungen.

In der EP-B-0 063 297 sind Ditolylother-Isomerengemische als Imprägniermittel für elektrische Vorrichtungen beschrieben. Diese Ditolylother-Isomerengemische zeichnen sich durch ihre hervorragenden dielektrischen Eigenschaften, hohe Dielektrizitätszahlen und niedrige dielektrische Verluste aus. Sie haben jedoch den Nachteil, daß ihre dielektrischen Verlustfaktor-Werte durch Verunreinigungen stark beeinflußt werden. Diese Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen macht sich in konventionellen Papier- und Mischdielektrikum-Leistungskondensatoren, vor allem aber in modernen verlustarmen Allfilmkondensatoren störend bemerkbar; für diese Allfilmkondensatoren werden Imprägniermittel mit extrem niedrigen dielektrischen Verlustfaktor-Werten verlangt.

Es wurde nun gefunden, daß man die Empfindlichkeit der Dielektrika auf Basis von Ditolylother-Isomerengemischen gegenüber Verunreinigungen herabsetzen kann, wenn man den Ditolylother-Isomerengemischen eine gewisse Menge an Alkylbenzolen zusetzt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Verlustfaktor-Werte von Alkylbenzol-haltigen Ditolylother-Isomerengemischen weit unter den Werten liegen, die aus dem Anteil der Komponenten am Gemisch und den Verlustfaktor-Werten der Komponenten zu erwarten sind.

Alkylbenzole und ihre Eigenschaften als Isolierflüssigkeiten sind bekannt (siehe z.B. Ölbuch, 6. Ausgabe, 1983, Teil 2, Verlags- und Wirtschaftsgesellschaft der Elektrizitätswerke m.b.h., Seiten 75-76). Sie sind jedoch nur in solchen elektrischen Vorrichtungen verwendbar, deren Dielektrika niedrigen elektrischen Feldstärken ausgesetzt sind. Für elektrische Vorrichtungen, deren Dielektrika mit hohen elektrischen Feldstärken belastet sind, z.B. verlustarme Allfilmkondensatoren, kommen sie wegen ihrer ungenügenden Gasabsorptions-Eigenschaften und der niedrigen Glimmeinsatz- und Glimmlöschspannung nicht in Betracht (siehe die Firmenschrift "Evaluation of capacitor impregnants", Scientific Paper 84 - 1B 5 - CAPDI-P 2, 18. Juli 1984, der Firma Westinghouse, Seite 5).

In Anbetracht dieser bekannten Eigenschaften der Alkylbenzole war es überraschend, daß ihr Zusatz zu Ditolylother-Isomerengemischen nur eine überproportionale Verbesserung der Verlustfaktor-Werte aber keine entsprechende Verschlechterung der hervorragenden dielektrischen Eigenschaften der Ditolylother-Isomerengemische bewirkt.

Die vorteilhafte Wirkung des erfindungsgemäßen Alkylbenzol-Zusatzes auf die dielektrischen Eigenschaften der Ditolylother-Isomerengemische war auch nicht durch die in der EP-A-0 170 054 beschriebenen Ditolylother-enthaltenden Elektroisolieröle auf Mineralölbasis nahegelegt, da in dieser EP-A-0 170 054 die Verbesserung der unzureichenden Gasaufnahme-fähigkeit von Mineralölen durch Zusatz von z.B. Ditolylotheren beschrieben wird. Die auf diese Weise erhaltenen Mineralöl-Ditolylother-Gemische unterscheiden sich sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch in ihren elektrischen Eigenschaften grundsätzlich von den erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzungen.

Die Erfindung betrifft daher neue flüssige Zusammensetzungen mit dielektrischen Eigenschaften auf Basis von Ditolylother-Isomerengemischen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie Ditolylother-Isomerengemische und Alkylbenzole enthalten.

Die Anteile von Ditolylother-Isomerengemisch und Alkylbenzolen in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in weiten Grenzen schwanken; im allgemeinen hat es sich bewährt, wenn die erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzungen 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 85 Gew.-% Ditolylother-Isomerengemisch und 5 bis 50 Gew.-% Alkylbenzole, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% Alkylbenzole enthalten.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzungen können zusätzlich stabilisierend wirkende Zusätze enthalten, insbesondere Säureakzeptoren und Oxidationsinhibitoren.

Als Säureakzeptoren werden vorzugsweise Epoxyverbindungen verwendet. Beispielsweise seien die folgenden Epoxyverbindungen genannt: 1,2-Epoxy-3-phenoxypropan, Bis-(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)-adipat, 1-Epoxy-ethyl-3,4-epoxy-cyclohexan, 3,4-Epoxy-cyclohexan, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat und 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propandiglycidylether.

Im allgemeinen werden die Epoxyverbindungen in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Zusammensetzung eingesetzt.

Als Oxidationsinhibitoren werden vorzugsweise aromatische carbocyclische Verbindungen mit einer oder zwei Hydroxygruppen verwendet. Beispielsweise seien die folgenden Oxidationsinhibitoren genannt: 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, Di-tert.-amyl-hydrochinon, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 4,4'-Butyliden-bis-(6-tert.-butyl-m-kresol). Vorzugsweise wird in den erfindungsgemäßen flüssigen Zusammen-

5 setzungen 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol als Oxidationsinhibitor verwendet.
Im allgemeinen werden die Oxidationsinhibitoren in Mengen von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Zusammensetzung, eingesetzt.

Bevorzugte erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise 90 bis 110 Gew.-
10 Teile, besonders bevorzugt 95 bis 100 Gew.-Teile des erfindungsgemäßen Ditolylether-Alkylbenzol-Gemisches, 0,05 bis 2,0, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-Teile Säureakzeptor und 0,05 bis 2,0, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-Teile Oxidationsinhibitor.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden durch Vermischen der Komponenten hergestellt.

Die den erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzungen zugrundeliegenden Ditolylether-
15 Isomerengemische und ihre Herstellung sind bekannt und z.B. in der EP-B-0063 297 beschrieben. Besonders bevorzugt verwendet werden Ditolylether-Isomerengemische, wie sie bei der Hydrolyse von Chlortoluolen anfallen (Ing. Eng. Chem. 38, (1946), Seiten 254-261).

Die erfindungsgemäß als Zusatz zu den Ditolylether-Isomerengemischen zu verwendenden Alkylben-
20 zole sind ebenfalls bekannt und stehen in großtechnischen Mengen zur Verfügung. Die Alkylreste der erfindungsgemäß zu verwendenden Alkylbenzole enthalten vorzugsweise 8 bis 16, besonders bevorzugt 10 bis 14 Kohlenstoffatome. Die Alkylbenzole können in Form reiner Verbindungen oder aber in Form von Homologengemischen eingesetzt werden. So weist z.B. das unter den Handelsnamen "Marlican" vertriebene und für die erfindungsgemäße Verwendung sehr gut geeignete Dodecylbenzol folgende Zusammen-

25 setzung auf: 4 bis 6 Gew.-% C₁₀-Alkylbenzol, 43 bis 49 Gew.-% C₁₁-Alkylbenzol, 36 bis 40 Gew.-% C₁₂-Alkylbenzol, 10 bis 13 Gew.-% C₁₃-Alkylbenzol und <1 Gew.-% C₁₄-Alkylbenzol.
Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzungen als flüssige Dielektrika, besonders als Imprägniermittel für elektrische Vorrichtungen. Als elektrische Vorrichtungen seien besonders Kondensatoren und Transformatoren genannt, insbesondere Kondensatoren die aus
30 mehrlagigem Papier und Aluminiumfolie, aus metallisiertem Papier, aus einer gegebenenfalls metallisierten Kunststoffolie, beispielsweise aus Polypropylen, Polycarbonat oder Polyterephthalsäureestern, oder einem Mischdielektrikum, beispielsweise aus Papier, Kunststoff- und Aluminiumfolie oder aus metallisiertem Papier und Kunststoffolie aufgebaut sind. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Imprägniermittel für Kondensatoren, die als festes Dielektrikum eine Kunststoffolie enthalten, d.h. in sogenannten Allfilmkondensatoren eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzungen mit dielektrischen Eigenschaften können leicht
35 biologisch abgebaut werden und belasten daher die Umwelt nicht. Gegenüber den in der EP-B-0063 267 beschriebenen Ditolylether-Isomerengemischen weisen sie den Vorteil wesentlich geringerer dielektrischer Verlustfaktorwerte auf. Dies führt z.B. bei der Herstellung von Kondensatoren zu einer deutlichen Vereinfachung. In Folge der geringeren Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen, die unvermeidlich durch den Kontakt der Imprägnierflüssigkeit mit Teilen der Imprägnieranlage und den festen Kondensatorbauteilen bei
40 der Herstellung der Kondensatoren in die Imprägnierflüssigkeit geraten, werden deutlich niedrigere Verlustleistungen in den fertigen Kondensatoren erzielt.

In Folge ihrer ausgezeichneten dielektrischen Werte und ihrer niedrigen dielektrischen Verlustfaktor-
45 Werte sind die erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzungen besonders für Allfilm-Leistungskondensatoren geeignet.

Beispiel 1

Herstellung der erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzung:

Flüssige Zusammensetzung I:

55 Es werden 80 Gew.-% Ditolylether-Isomerengemisch (Komponente A) der nachstehend angegebenen Zusammensetzung und 20 Gew.-% C₁₀-C₁₄-Alkylbenzol (Komponente B) der ebenfalls nachstehend angegebenen Zusammensetzung bei Raumtemperatur innig miteinander vermischt.

Flüssige Zusammensetzung II:

Es werden 60 Gew.-% Ditolyether-Isomerengemisch (Komponente A) der nachstehend angegebenen Zusammensetzung und 40 Gew.-% C₁₀-C₁₄-Alkylbenzol (Komponente B) der ebenfalls nachstehend angegebenen Zusammensetzung bei Raumtemperatur innig miteinander vermischt.

Zusammensetzung der Komponenten A: Unbekannte Verbindungen 0,8 Gew.-%

	2,2'-Dimethyldiphenylether	5,1 Gew.-%
10	2,3'-Dimethyldiphenylether	26,9 Gew.-%
	2,4'-Dimethyldiphenylether	11,6 Gew.-%
	3,3'-Dimethyldiphenylether	26,9 Gew.-%
	3,4'-Dimethyldiphenylether	23,5 Gew.-%
	4,4'-Dimethyldiphenylether	5,2 Gew.-%

15

Zusammensetzung der Komponenten B: C₁₀-Alkylbenzole 4 - 6 Gew.-%

	C ₁₁ -Alkylbenzole	43 - 49 Gew.-%
	C ₁₂ -Alkylbenzole	36 - 40 Gew.-%
20	C ₁₃ -Alkylbenzole	10 - 13 Gew.-%
	C ₁₄ -Alkylbenzole	<1 Gew.-%

25 Von gleichen Allfilm-Kondensatoren wurde eine Gruppe mit der flüssigen Zusammensetzung I, eine zweite mit der gleichen Menge an flüssiger Zusammensetzung II und die dritte mit der gleichen Menge an Komponente A imprägniert. Anschließend wurden die dielektrischen Verlustfaktor-Werte der Kondensatoren im Temperaturbereich von -20 bis +60°C gemessen. Aus den bei diesen Messungen erhaltenen Daten geht hervor, daß die dielektrischen Verlustfaktor-Werte der mit den flüssigen Zusammensetzungen I und II

30 imprägnierten Kondensatoren um 30 bis 40 % niedriger als der Verlustfaktor-Wert des mit Komponente A getränkten Kondensators liegen.

Zur Bestimmung der dielektrischen Verlustfaktorwerte der flüssigen Zusammensetzungen I und II und der in ihnen enthaltenen Komponenten A und B wird jede der Flüssigkeiten zur Simulation einer Verunreinigung mit 1 ppm Tricaprylmethylammoniumchlorid versetzt. In der nachstehenden Tabelle sind die dielektrischen Verlustfaktorwerte der untersuchten Flüssigkeiten mit und ohne Zusatz (dotiert und undotiert)

35 zusammengestellt.

40	Imprägniermittel	tan δ (90° C, 50 Hz)	
		undotiert	dotiert
	I	10 x 10 ⁻⁴	700 x 10 ⁻⁴
45	II	10 x 10 ⁻⁴	400 x 10 ⁻⁴
	A	10 x 10 ⁻⁴	3300 x 10 ⁻⁴
	B	10 x 10 ⁻⁴	20 x 10 ⁻⁴

50

Ansprüche

1. Flüssige Zusammensetzungen mit dielektrischen Eigenschaften auf Basis von Ditolyether-Isomerengemischen, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ditolyether-Isomerengemische und Alkylbenzole

55 enthalten.

2. Flüssige Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 50 bis 95 Gew.-% Ditolyether-Isomerengemisch und 5 bis 50 Gew.-% Alkylbenzole enthalten.

3. Flüssige Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich einen Oxidationsinhibitor enthalten.

4. Flüssige Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Oxidationsinhibitor 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol enthalten.

5 5. Flüssige Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich einen Säureakzeptor enthalten.

6. Flüssige Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Säureakzeptor eine Epoxyverbindung enthalten.

7. Flüssige Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 90 bis 110 Gew.-Teile des Ditolyether-Alkylbenzol-Gemisches, 0,05 bis 2,0 Gew.-Teile Oxidationsinhibitor und 0,05 bis 2,0 Gew.-Teile Säureakzeptor enthalten.

8. Flüssige Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Epoxyverbindung 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propandiglycidylether und als Oxidationsinhibitor 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol enthalten.

15 9. Verwendung der flüssigen Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Imprägniermittel in elektrischen Vorrichtungen.

20

25

30

35

40

45

50

55