

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Numéro de publication:

**0 365 380
A1**

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 89402631.9

51 Int. Cl.⁵: **C10M 129/24 , H01B 3/20 ,
H01B 3/22 , B41M 5/165**

22 Date de dépôt: 26.09.89

30 Priorité: 30.09.88 FR 8812843

71 Demandeur: **ATOCHEM**
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10
F-92800 Puteaux(FR)

43 Date de publication de la demande:
25.04.90 Bulletin 90/17

72 Inventeur: **Jay, Pierre**
89 Rocade des Monts d'Or
F-69370 Saint-Didier au Mont d'Or(FR)
Inventeur: **Berger, Noelle**
Frênes 4 Charrière Blanche
F-69130 Ecully(FR)

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

54 **Nouvelle composition, son application comme isolant électrique et son procédé de fabrication.**

57 L'invention concerne une composition comprenant au moins une huile isolante électrique (A) et au moins un produit (B) ayant au moins 6 atomes de carbone et portant une fonction aldéhyde. La demanderesse a ainsi fortement augmenté les propriétés diélectriques du benzyltoluène et ses oligomères (A) en y incorporant de l'éthoxy-3 hydroxy-4 benzaldéhyde. Application de cette composition comme liquide diélectrique dans les transformateurs ou les condensateurs électriques et comme solvant pour le papier copiant sans carbone.

EP 0 365 380 A1

NOUVELLE COMPOSITION, SON APPLICATION COMME ISOLANT ELECTRIQUE ET SON PROCÉDE DE FABRICATION

La présente invention concerne une nouvelle composition, son application comme isolant électrique et son procédé de fabrication. L'invention concerne plus particulièrement les huiles isolantes qu'on utilise dans les transformateurs et les condensateurs électriques. De telles huiles sont décrites par exemple dans le brevet européen EP 8251 et dans le brevet US 4 523 044.

5 La demanderesse a découvert de façon inattendue que les propriétés diélectriques de ces huiles isolantes peuvent être fortement améliorées quand on y ajoute certains produits en faible proportion. La présente invention est une composition comprenant au moins une huile isolante électrique (A) et au moins un produit (B) ayant au moins 6 atomes de carbone, portant une fonction aldehyde et ayant au plus deux groupements OH.

10 L'huile isolante électrique (A) désigne tous les produits qui sont utilisables dans les transformateurs et les condensateurs électriques. Ce sont des produits liquides aux températures d'utilisation, c'est-à-dire entre -40 et 100°C ou dès que la température dépasse une valeur comprise entre l'ambiante et 100°C . Ces produits ont une résistivité au moins égale à $10^{10}\Omega\text{cm}$ et de préférence supérieure à $10^{12}\Omega\text{cm}$.

L'invention s'applique particulièrement aux produits suivants :

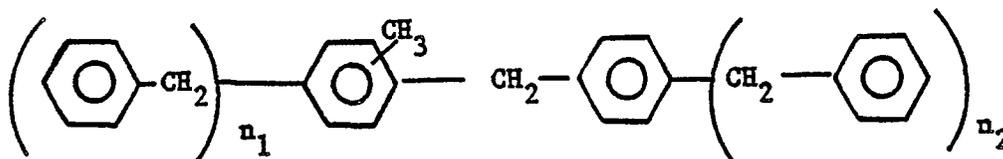
- 15 - les huiles minérales,
 - les polychlorobenzènes, par exemple le trichlorobenzène,
 - les polychlorotoluènes,
 - les phtalates, et alkylphtalates, par exemple le di-2-éthylhexylphtalate,
 - les silicones, par exemple le polydiméthylsiloxane,
 20 - les arylalcanes et polyarylalcanes tels que par exemple les oligomères du benzyltoluène décrits dans le brevet US 4 523 044,
 - des arylalcanes et polyarylalcanes chlorés, par exemple le produit décrit dans le brevet européen EP 8251,
 - des alcanes ou des alcènes substitués par au moins un phényl, ledit phényl étant lui-même substitué par
 25 des groupements alkyls. Par exemple les alkylbenzène ramifiés ou non, en particulier le dodécylbenzène,
 - les composés à base de phényl xylyléthane (PXE) et en particulier à base de phényl-1 xylyl-1 éthane,
 - les alkylnaphtalène par exemple le diisopropylnaphtalène
 -l'isopropylbiphényl.

Le produit (A) peut aussi être un mélange d'au moins deux quelconques des produits cités ci-dessus.
 30 Tous ces produits sont purifiés par exemple sur absorbeurs ou sur terres, et éventuellement dégazés pour obtenir une résistivité suffisante.

L'invention est particulièrement utile pour les produits décrits dans le brevet US 4 523 044 qui sont des compositions d'oligomères de polyarylalcanes constitués du mélange de deux oligomères A et B.

L'oligomère A est un mélange d'isomères de formule :

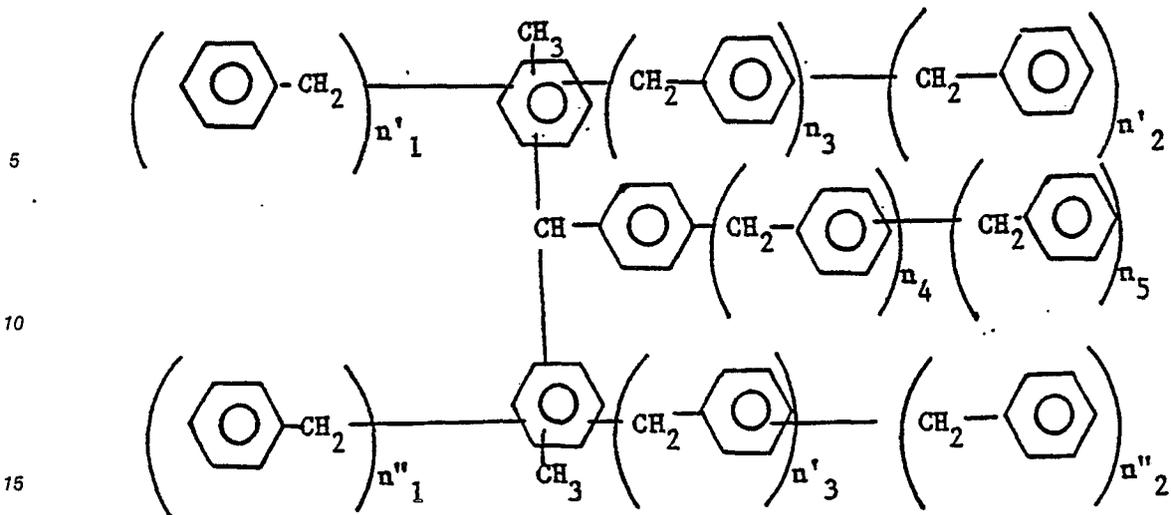
35



avec n_1 et $n_2 = 0, 1$ et 2 , sachant que $n_1 + n_2 \leq 3$ et l'oligomère B est un mélange d'isomères de formule :

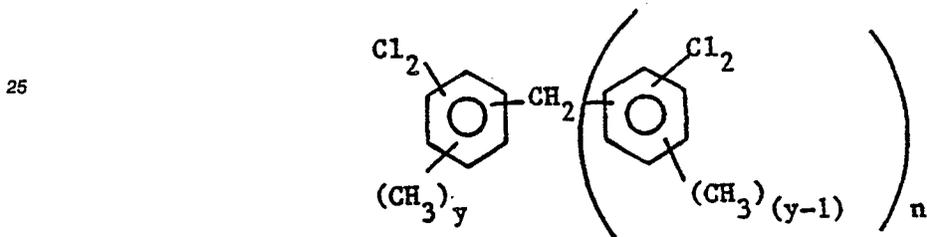
45

50



avec n'_1, n''_1 et $n_4 = 0, 1$ et 2
 et n_2, n_3, n_3 et $n_5 = 0$ et 1 ,
 sachant que $n'_1 + n''_1 + n'_2 + n''_2 + n_3 + n'_3 + n_4 + n_5 \leq 2$.

L'invention s'applique aussi en particulier aux diélectriques liquides décrits dans EP 8251 de formule :

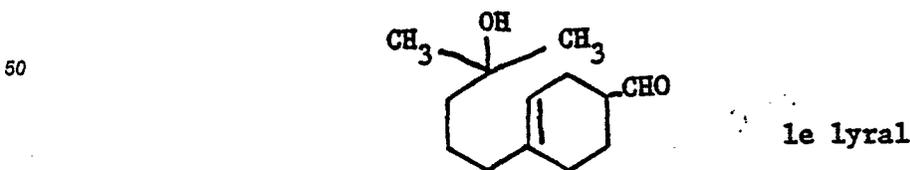


où n et y ont la valeur 1 ou 2 qui peuvent être en mélange avec un ou plusieurs produits de formule générale :

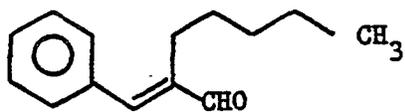


où a varie de 2 à 4, b varie de 0 à 2, et R est un radical hydrocarboné aliphatique comportant de 1 à 3 atomes de carbone, ce mélange étant additionné d'un accepteur d'acide du type huile époxydée ou tétraphénylétain en quantité comprise entre 0,001 et 10 % et de préférence de 0,01 à 0,3 %.

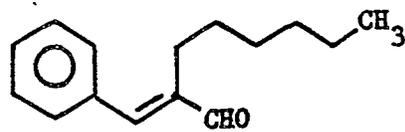
Le produit (B) peut être choisi parmi les produits ayant au moins 6 atomes de carbone et portant une fonction aldehyde. Il peut aussi porter d'autres fonctions mais pas plus de deux groupements OH. On utilise par exemple :



55 Avantagement le produit (B) contient au moins un phényl, c'est par exemple :



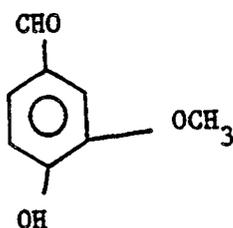
1'aldéhyde amylicinnamique



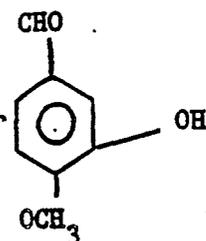
1'aldéhyde hexylcinnamique



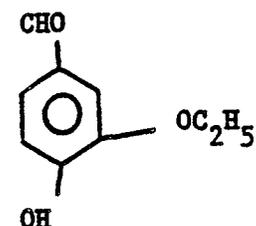
1'aldéhyde benzoïque



le méthoxy-3 hydroxy-4 benzaldéhyde



le méthoxy-4 hydroxy-3 benzaldéhyde



1'éthoxy-3 hydroxy-4 benzaldéhyde

On utilise avantageusement ces trois derniers produits et de préférence l'éthoxy-3 hydroxy-4 benzaldéhyde.

La proportion de (B) peut être comprise dans de larges limites. Avantageusement la quantité de (B) est telle qu'elle peut représenter jusqu'à 1 à 5 % en poids du mélange de (A) et (B). De préférence la quantité de (B), exprimée sur la même base est comprise entre 50 et 1000 ppm.

Le produit (B) peut aussi être un mélange d'au moins deux produits ayant 6 atomes de carbone et portant une fonction aldéhyde, l'un de ces produits pouvant ou non contenir un phényle.

La composition selon l'invention peut contenir des antioxydants, des époxydes et autres additifs usuels dans les liquides diélectriques.

Le présente invention concerne aussi au procédé de préparation de ces compositions.

On peut procéder par simple mélange. il est avantageux de préparer une solution-mère de produits (A) contenant de 10 à 20 % en poids de produit (B) puis de la purifier par absorption sur une terre absorbante telle qu'une terre décolorante, une bentonite, etc... On purifie jusqu'à obtention d'une résistivité suffisamment

élevée. Puis cette solution-mère est utilisée pour obtenir, après mélange avec (A) dans les proportions désirées, la composition de l'invention.

La présente invention concerne aussi l'application de cette composition dans les transformateurs et les condensateurs électriques.

- 5 La composition selon l'invention est utilisable comme solvant pour fabriquer des matières d'enregistrement sensibles à la pression telles que le papier copiant sans carbone. De telles techniques sont décrites par exemple dans les brevets FR 2 257 432 (NCR), GB 1 346 364 (FUJI) et FR 2 157 587 (Monsanto).

10 EXEMPLE

On suit l'évolution au cours du temps de séjour à 100 ° C de l'angle de perte de différents liquides.

L'angle de perte (tan-delta) constitue une des caractéristiques importantes d'un liquide diélectrique. Il caractérise la conduction électrique du liquide et doit être aussi faible que possible.

- 15 Le maintien à température de 100 ° C, en présence d'air, des liquides se traduit par une élévation progressive, plus ou moins rapide de la tan-delta. Plus l'évolution est faible, meilleur est le résultat.

L'élévation de la tan-delta lors de ce test est généralement due à l'apparition de produits ioniques d'oxydation du liquide (ou de ses impuretés).

20

Résultats des essais

Ont été étudiés :

- liquide de référence : un produit à base de dibenzyltoluène décrit dans l'exemple 2 du brevet US 4 523
25 044 et stabilisé par 1 % en poids d'éther diglycidique du bisphénol A. Ce diélectrique est désigné dans la suite par A1.

- deux compositions selon l'invention :

(i) A1 + 200 ppm de B1 (B1 dans la suite du texte désigne l'éthoxy-3 hydroxy-4 benzaldéhyde).

(ii) A1 + 200 ppm de B1 + 1000 ppm de ditertiobutylparacrésol (antioxydant)

- 30 Le tableau ci-dessous indique des valeurs de tan-delta au cours du temps de séjour des liquides à 100 ° C.

	Tan-delta 100 ° C-50Hzx10 ⁻⁴		
Durées à 100 ° C en heures	0	250	500
A1	1,7	8,7	29
A1 + 200 ppm B1	1,4	8,1	26
40 A1 + 200 ppm B1 + 1000 ppm antioxydant	3,0	7,5	21

L'addition de 200 ppm de B1 ne détériore pas l'angle de perte du liquide même après séjour prolongé à 100 ° C.

45

ESSAIS SUR CONDENSATEURS

Les essais consistent à fabriquer et à imprégner des modèles de condensateurs et à soumettre ces
50 modèles à des vieillissement accélérés (tensions et températures élevées).

La sanction principale du test est le nombre de condensateurs qui sont détériorés (claquages) au cours du test.

Pour étudier l'effet de la présence de B1 dans A1, on a fabriqué deux séries de 10 condensateurs comportant 2 films de Polypropylène lisse de 12 µm d'épaisseur (soit 24 µm au total) et une couche de
55 papier kraft, de 12 µm d'épaisseur, située entre les deux films. Le papier a une densité de 1,0.

Les deux séries de 10 condensateurs ont été imprégnées à l'aide respectivement de A1 et de A1 + 200 ppm de B1.

Après imprégnation et formation thermique pendant 80 heures à 100 ° C on a mesuré, sous la tension

de 1000 Volts alternatifs, les valeurs de capacité et de tan-delta des condensateurs à la température de 85 ° C.

On a obtenu les résultats suivants :

5

	Valeurs de la capacité (moyenne)	Valeurs de tan-delta (moyenne)
Condensateurs au A1	0,25 μ F	$7,6 \times 10^{-4}$
Condensateurs au A1 + 200 ppm B1	0,25 μ F	$8,7 \times 10^{-4}$

10

Les condensateurs ont ensuite été soumis à un vieillissement à 85 ° C sous 2700 V (75,0 V/ μ m) pendant 535 heures.

15

Après ce premier vieillissement on a mesuré à 85 ° C sous 1000 V les valeurs de la capacité et de tan-delta. On a obtenu les résultats suivants :

20

	Valeurs de la capacité (moyenne)	Valeurs de tan-delta (moyenne)
Condensateurs au A1	0,25 μ F	$6,1 \times 10^{-4}$
Condensateurs au A1 + 200 ppm B1	0,25 μ F	$5,9 \times 10^{-4}$

25

Aucun condensateur n'a été détérioré lors de l'essai sous 2700 V. L'essai a été poursuivi en élevant la tension à 3000 Volts (83,3 V/ μ m) afin d'accroître encore la sévérité du test. Les résultats de cet essai de vieillissement sous 3000 V sont les suivants :

30

Durée sous tension de 3000 V en heures	Nombre de condensateurs encore en vie	
	A1	A1 + 200 ppm B1
0	10	10
160	9	10
521	8	10
679	8	9
923	7	9
1163	7	9

35

40

45

Les résultats obtenus sont en faveur du groupe comportant de l'éthoxy-3 hydroxy-4 benzaldéhyde (B1).

Evolution de la tan-delta

50

Après 925 heures de vieillissement à 85 ° C sous 3000 Volts la tan-delta de tous les condensateurs restant a été mesurée en fonction de la tension à la température de 85 ° C.

On a obtenu les résultats suivants :

55

Tension de mesure en Volts	Tan 5 à 85 ° C des condensateurs x10 ⁻⁴	
	Imprégnant : A1 (moyenne de 7 condensateurs)	Imprégnant : A1 + 200 ppm B1 (moyenne de 9 condensateurs)
500	9,0	6,6
1000	9,4	6,8
2000	10,3	7,2
3000	12,5	8,4

La Tan-delta du groupe de condensateurs au A1 comportant de l'aldéhyde B1 est significativement plus faible de celle du groupe de référence au A1 sans cet additif. (Rappel : le résultat est d'autant plus favorable que la tan-delta est faible).

Revendications

1. Composition comprenant au moins une huile isolante électrique (A) et au moins un produit (B) ayant au moins 6 atomes de carbone, portant une fonction aldéhyde et ayant au plus deux groupements OH.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que (B) contient un groupe phényle.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que (B) est choisi parmi le méthoxy-3 hydroxy-4 benzaldéhyde, le méthoxy-4 hydroxy-3 benzaldéhyde et l'éthoxy-3 hydroxy-4 benzaldéhyde, ou un mélange de deux quelconques d'entre eux.
4. Application des compositions selon l'une des revendications 1 à 3 comme liquide diélectrique dans les transformateurs ou les condensateurs électriques.
5. Application des compositions selon l'une des revendications 1 à 3 comme solvant pour le papier copiant sans carbone.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	GB-A- 777 811 (EASTMAN KODAK CO.) * Revendication 1; page 3, lignes 81-84 *	1,2,4	C 10 M 129/24 H 01 B 3/20 H 01 B 3/22 B 41 M 5/165
A	--- CURRENT SCIENCE, vol. 53, no. 7, 5 avril 1984, pages 366-367, Indian Academy of Sciences, Bangalore, IN; R.L. DESHPANDE et al.: "Dielectric relaxation at 9.2 GHz in some aldehydes" * En entier *	1-5	
A	--- DE-A-2 352 450 (LICENTIA PATENT) * Revendications 1-5 *	1-4	
A	--- EP-A-0 012 579 (MONSANTO EUROPE) * Revendication *	5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 10 M H 01 B B 41 M
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11-12-1989	Examineur RO TSAERT L. D. C.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			