

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 059 643 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

13.12.2000 Bulletin 2000/50

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

(21) Numéro de dépôt: **00401546.7**

(22) Date de dépôt: **31.05.2000**

(84) Etats contractants désignés:

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

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **07.06.1999 FR 9907143**

16.02.2000 FR 0001880

(71) Demandeur: **Atofina**

92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:

• **Berger, Noelle**

69130 Ecully (FR)

• **Commandeur, Raymond**

38220 Vizille (FR)

(54) **Composition dielectrique ayant une absorption de gaz amelioree**

(57) L'invention concerne une composition diélectrique ayant une absorption de gaz améliorée pour appa-

reils électriques, comprenant de 99 % à 70 % en poids d'une huile minérale et de 1 % à 30 % en poids d'au moins une composition de polyarylalcanes.

EP 1 059 643 A1

Description

[0001] La présente invention concerne une composition diélectrique à base d'huile minérale pour matériel électrique ayant une absorption de gaz améliorée.

[0002] Les huiles minérales sont largement utilisées comme huiles isolantes dans différents matériels électriques tels que transformateurs, condensateurs, et câbles.

[0003] Ces huiles minérales comprennent des composés de natures différentes tels que chaînes paraffiniques, des composés cycliques saturés désignés naphéniques, des structures aromatiques dont les polyaromatiques condensés.

[0004] Les composés aromatiques donnent aux huiles minérales de meilleures propriétés diélectriques telle que meilleure tension de claquage ou des propriétés dites de gassing.

[0005] L'absorption de gaz est caractéristique du comportement d'une huile sous champ électrique élevé.

[0006] En présence d'hydrogène gazeux, l'huile peut soit produire plus de gaz auquel cas, elle est dite "gas-evolving" (productrice de gaz), soit absorber l'hydrogène, elle est alors dite "gas-absorbing" (absorbeur de gaz).

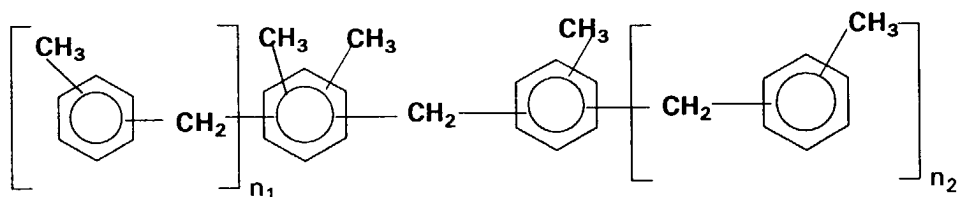
[0007] Il est recherché pour le matériel électrique des huiles dites "gas-absorbing".

[0008] Les polyaromatiques condensés sont de nature diverse et variée, mais la plupart sont considérés comme cancérigènes. Aussi, afin de réduire la teneur en polyaromatiques dans les huiles minérales, celles-ci subissent un traitement d'hydrogénation. Ce traitement cependant présente l'inconvénient de faire disparaître totalement les autres aromatiques considérés comme peu toxiques.

[0009] La demanderesse a constaté que l'utilisation de faibles quantités de composés de la famille des polyarylalcanes permettait d'améliorer la propriété d'absorption de gaz des huiles minérales.

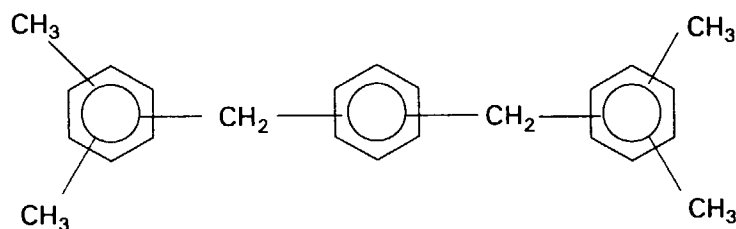
[0010] L'invention a donc pour objet une composition diélectrique pour appareils électriques, caractérisée en ce qu'elle comprend de 99 % à 70 % en poids et, de préférence, de 99 % à 80 % d'une huile minérale et de 1 % à 30 % en poids et, de préférence de 1 % à 20 % d'au moins une composition de polyarylalcanes choisie parmi :

- les compositions (I) comprenant un mélange de produits de formule (A) :



(A)

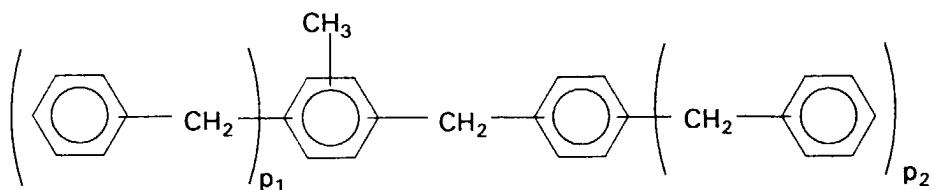
dans laquelle n_1 et $n_2 = 0$ ou 1 qui contient des produits (A) tels que $n_1 + n_2 = 0$ et des produits (A) tels que $n_1 + n_2 = 1$ et de produits de formule (B) :



(B)

- les compositions (II) comprenant un mélange de deux produits (C) et (D) dans lequel :

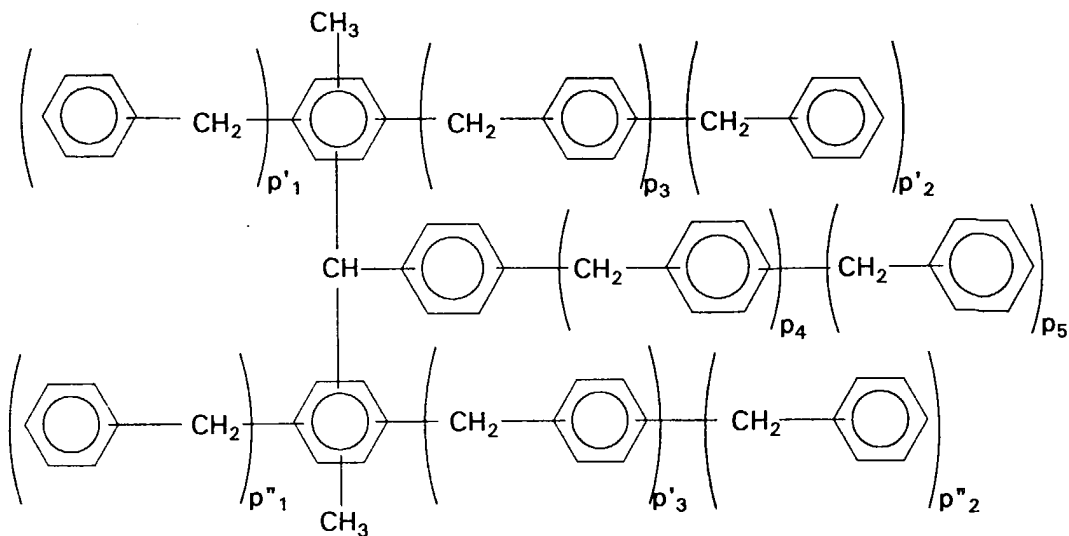
- ♦ le produit (C) est un mélange d'isomères de formule :



(C)

avec p_1 et $p_2 = 0, 1$ et 2 , sachant que $p_1 + p_2 \leq 3$, et

- ♦ le produit (D) est un mélange d'isomères de formule :



(D)

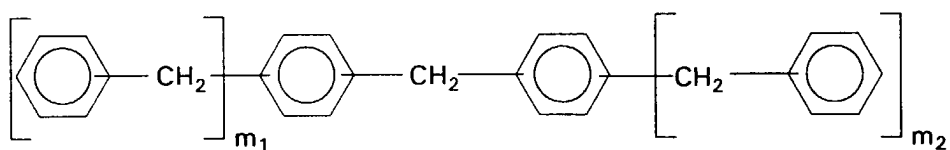
avec

p'_1, p''_1 et $p_4 = 0, 1$ et 2

p'_2, p''_2, p_3 et $p_5 = 0$ et 1 sachant que $p'_1 + p''_1 + p'_2 + p''_2 + p_3 + p'_3 + p_4 + p_5 \leq 2$.

- les compositions (III) comprenant un mélange de deux produits (A1) et (A2), tels que :

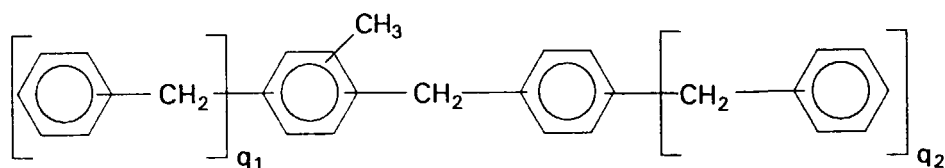
- ♦ le produit (A1) est un mélange d'isomères de formule :



(A1)

avec m_1 et $m_2 = 0, 1$ ou 2 sachant que $m_1 + m_2 \leq 3$,

- ♦ le produit (A2) est un mélange d'isomères de formule :



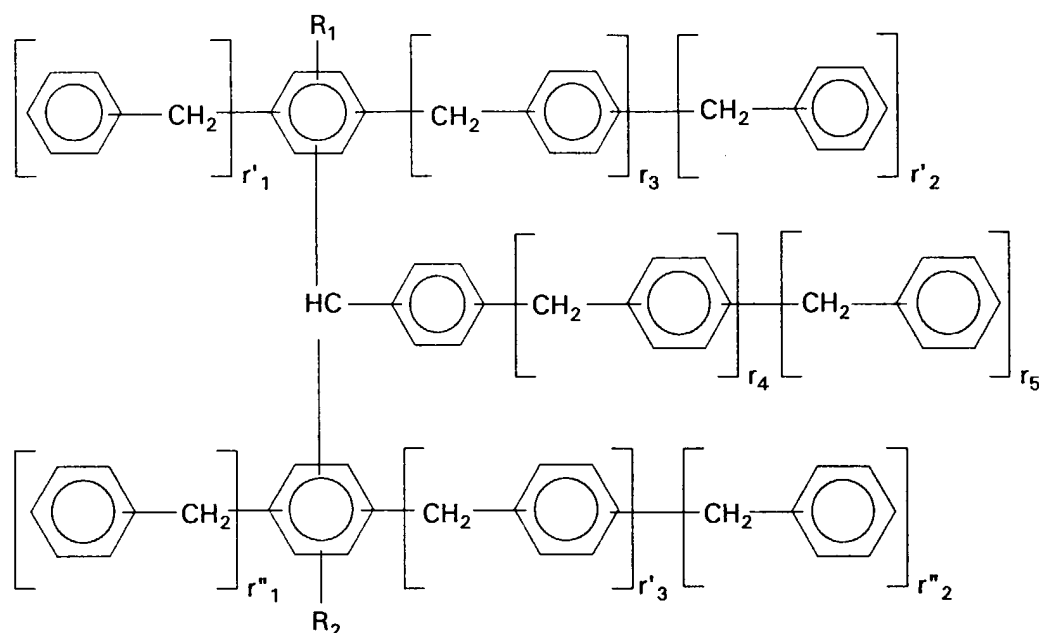
(A2)

avec q_1 et $q_2 = 0, 1$ ou 2 sachant que $q_1 + q_2 \leq 3$,

l'un au moins des composés (A1) et (A2) comprenant un isomère ayant trois noyaux benzéniques.

- les compositions (IV) comprenant les deux produits (A1) et (A2) et, en outre, au moins un composé choisi parmi les produits (E1), (E2) ou (E3) suivants :

- ♦ (E1) est un isomère ou un mélange d'isomères de formule :



(E1)

avec

r'_1, r''_1 et $r_4 = 0, 1$ ou 2

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

sachant que $r'_1 + r''_1 + r'_2 + r''_2 + r_3 + r'_3 + r_4 + r_5$ est inférieur ou égal à 2 .

R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène.

- ♦ (E2) est un isomère ou un mélange d'isomères de même formule générale que (E1), sauf que R_1 et R_2 représentent un méthyle et les coefficients r sont remplacés par s et ont la même signification.
- ♦ (E3) est un isomère ou un mélange d'isomères de même formule générale que (E1), sauf que R_1 et R_2 sont différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et les coefficients r sont remplacés par t et ont la même signification.

[0011] Selon la présente invention, les compositions (I) peuvent contenir du produit (A) à 2 noyaux, le (méthylbenzyl)xylène, et du produit (A) à 3 noyaux que l'on désigne par bis(méthylbenzyl)xylène. Ce produit (A) à 3 noyaux peut être du produit tel que $n_1 = 1$ et $n_2 = 0$, du produit tel que $n_1 = 0$ et $n_2 = 1$ ou un mélange de ces deux derniers. La composition de polyarylalcanes peut aussi contenir des produits tels que $n_1 = 1$ et $n_2 = 1$.

[0012] A titre d'illustration de compositions (I) utilisables selon la présente invention, on citera la composition de polyarylalcanes vendue par la Société ELF ATOCHEM S.A. sous la désignation JARISOL XX ayant une teneur pon-

dérale en composés à 2 et 3 noyaux aromatiques supérieure à 99 %.

[0013] A titre d'illustration de compositions (II) utilisables selon la présente invention, on citera la composition de polyarylalcanes vendue par la Société ELF ATOCHEM S.A. sous la désignation JARYLEC C100 qui est constitué essentiellement par 70 % à 80 % en poids d'un mélange d'isomères de benzyltoluène (produit (C), $p_1 = p_2 = 0$) et par 20 % à 30 % en poids d'isomères de dibenzyltoluène (produit (C), $p_1 = 1$, $p_2 = 0$ ou $p_1 = 0$ et $p_2 = 1$) et de ditolylphénylméthane (produit (D), $p'_1 + p''_1 + p'_2 + p''_2 + p_3 + p'_3 + p_4 + p_5 = 0$).

[0014] Ces compositions peuvent être obtenues par des procédés décrits dans les brevets EP 136 230-B1, EP 299 867-B1, EP 384 818-B1, EP 500 435-B1 incorporés dans la présente invention, par références, qui consistent à effectuer la chloration du toluène ou du xylène puis d'effectuer une condensation de type Friedel et Crafts soit sur du toluène, soit sur du xylène (mélange d'isomères), soit sur un mélange toluène et xylène, soit sur du benzène, soit sur un mélange benzène et toluène. La réaction terminée, on élimine directement le ou les réactifs non transformés par distillation puis le produit brut peut être soumis à un traitement de déchloration tel que décrit dans le brevet EP 306 398-B1.

[0015] Ainsi, par exemple, les compositions (II) peuvent être obtenues par un procédé décrit dans le brevet EP 136 230-B1 qui consiste dans une première étape, à faire réagir du chlore sur du toluène par réaction radicalaire en présence de générateur de radicaux libres à une température comprise entre 50°C et 110°C puis dans une seconde étape, on soumet le produit de réaction de la première étape à une réaction de condensation avec le toluène en présence de FeCl_3 à une température comprise entre 50°C et 100°C.

[0016] Les compositions (I) peuvent être obtenues selon un procédé décrit dans le brevet EP 0 50 435-B1 qui consiste à réaliser la condensation du chlorure de (methyl)benzyl avec du xylène en présence de FeCl_3 .

[0017] Les compositions diélectriques selon l'invention présentent l'avantage d'avoir un comportement gazeux amélioré (gassing amélioré).

[0018] Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

[0019] La propriété de "gassing" a été évaluée en utilisant la méthode décrite dans la norme 628 de la commission électrotechnique internationale (CEI).

[0020] Selon cette méthode, l'interface entre une colonne de liquide et un volume d'hydrogène est soumise à des décharges électriques entre 2 électrodes placées à des potentiels différents.

[0021] On suit l'évolution du volume gazeux en fonction du temps.

[0022] Le gassing, exprimé en $\mu\text{l}/\text{min}$, est positif si du gaz est libéré et est négatif si du gaz est absorbé.

[0023] Différents mélanges d'une huile minérale de type paraffinique "gas-evolving" et du produit JARISOL XX (ci-après désigné par XX), ont été préparés puis évalués selon la méthode CEI 628-A à 80°C.

[0024] Les résultats de gassing sont reportés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

COMPOSITION (% EN POIDS)		GASSING
Huile minérale	XX	EN $\mu\text{l}/\text{min}$
100 %	-	+ 5,4 :
98 %	2 %	- 5
95 %	5 %	- 12,8
90 %	10 %	- 22,7

[0025] Différents mélanges d'huiles minérales de type naphénique plus ou moins hydrogénées "gas evolving" (gassing positif) et du produit JARYLEC C100 (ci-après désigné par C100) ont été préparés, puis évalués selon la méthode CEI 628-A- à 80°C.

[0026] Les résultats de gassing sont reportés dans le tableau 2.

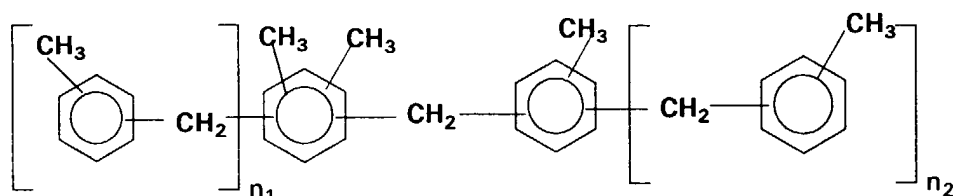
COMPOSITION (% EN POIDS)		GASSING (EN $\mu\text{L}/\text{MIN}$)
Huile minérale X	C100	
100 %		+ 3
99 %	1 %	+ 0,4
98 %	2 %	- 0,4
97 %	3 %	- 5
Huile minérale Y	C100	
100 %	-	+ 30
92 %	8 %	- 24

TABLEAU 2

Revendications

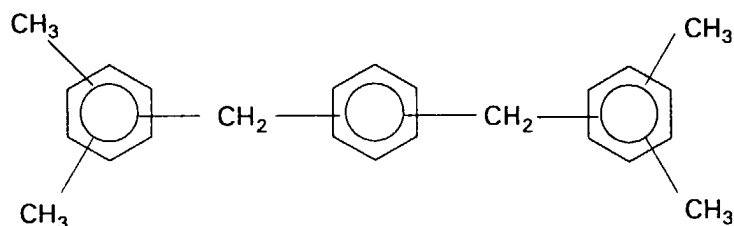
1. Composition diélectrique pour appareils électriques, caractérisée en ce qu'elle comprend de 99 % à 70 % en poids d'une huile minérale et de 1 % à 30 % en poids d'au moins une composition de polyarylalcanes choisie parmi :

- les compositions (I) comprenant un mélange de produits de formule (A) :



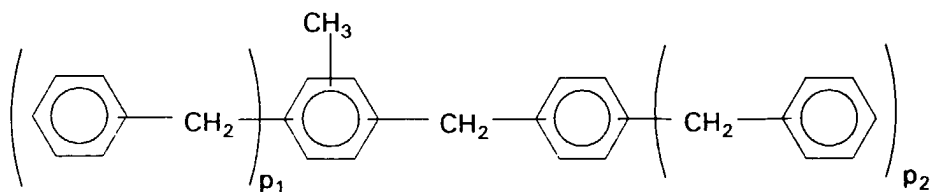
(A)

dans laquelle n_1 et $n_2 = 0$ ou 1 qui contient des produits (A) tels que $n_1 + n_2 = 0$ et des produits (A) tels que $n_1 + n_2 = 1$; et de produits de formule (B) :



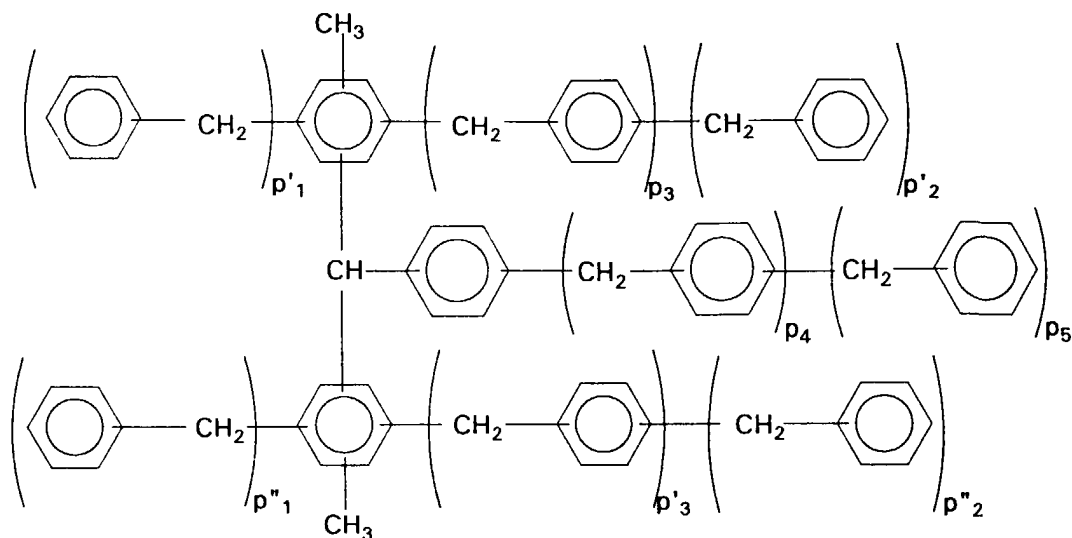
(B)

- les compositions (II) comprenant un mélange de deux produits (C) et (D) dans lequel :
 - ♦ le produit (C) est un mélange d'isomères de formule :



(C)

- avec p_1 et $p_2 = 0, 1$ et 2 , sachant que $p_1 + p_2 \leq 3$, et
 ♦ le produit (D) est un mélange d'isomères de formule :

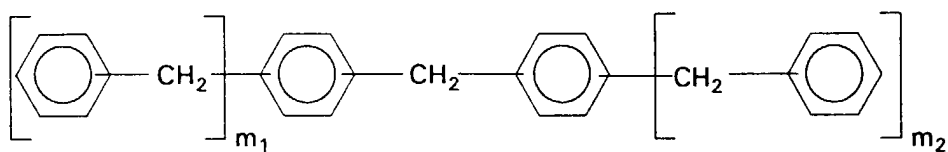


(D)

- avec
 p'_1, p''_1 et $p_4 = 0, 1$ et 2
 p'_2, p''_2, p_3 et $p_5 = 0$ et 1
 sachant que $p'_1 + p''_1 + p'_2 + p_2 + p_3 + p'_3 + p_4 + p_5 \leq 2$.

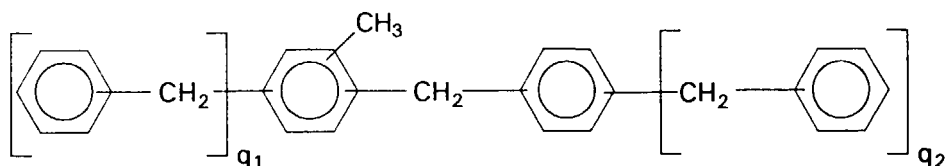
- les compositions (III) comprenant un mélange de deux produits (A1) et (A2), tels que :

- ♦ le produit (A1) est un mélange d'isomères de formule :



(A1)

- avec m_1 et $m_2 = 0, 1$ ou 2 sachant que $m_1 + m_2 \leq 3$,
 ♦ le produit (A2) est un mélange d'isomères de formule :



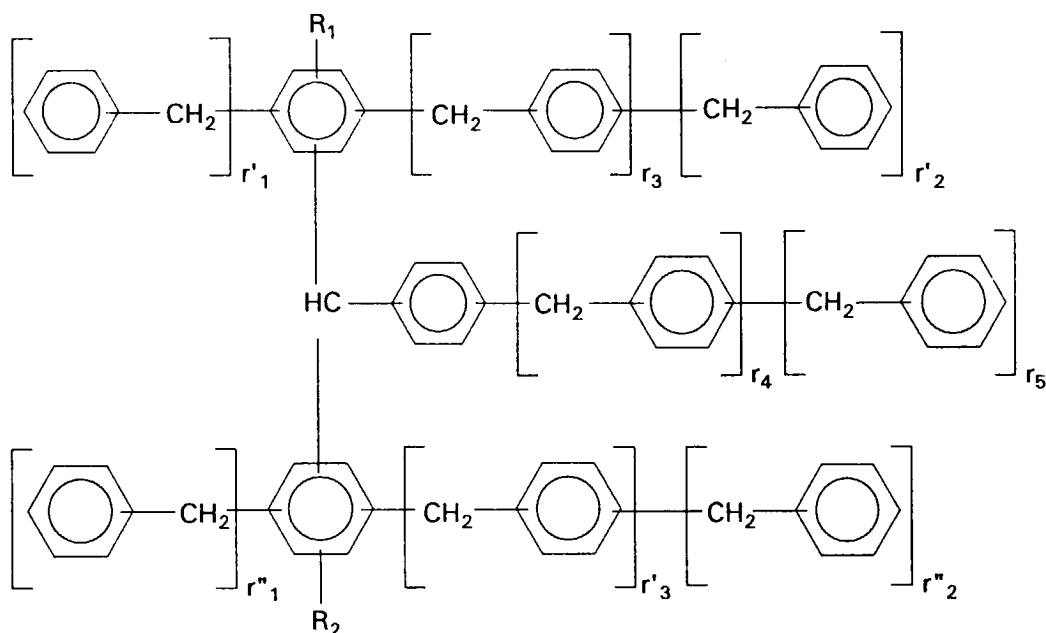
(A2)

avec q_1 et $q_2 = 0, 1$ ou 2 sachant que $q_1 + q_2 \leq 3$,

l'un au moins des composés (A1) et (A2) comprenant un isomère ayant trois noyaux benzéniques.

- les compositions (IV) comprenant les deux produits (A1) et (A2) et, en outre, au moins un composé choisi parmi les produits (E1), (E2) ou (E3) suivants :

♦ (E1) est un isomère ou un mélange d'isomères de formule :



(E1)

avec

r'_1, r''_1 et $r_4 = 0, 1$ ou 2

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

sachant que $r'_1 + r''_1 + r'_2 + r''_2 + r_3 + r'_3 + r_4 + r_5$ est inférieur ou égal à 2 .

R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène.

- ♦ (E2) est un isomère ou un mélange d'isomères de même formule générale que (E1), sauf que R_1 et R_2 représentent un méthyle et les coefficients r sont remplacés par s et ont la même signification.
- ♦ (E3) est un isomère ou un mélange d'isomères de même formule générale que (E1), sauf que R_1 et R_2 sont différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et les coefficients r sont remplacés par t et ont la même signification.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les compositions (I) ont une teneur pondérale en composés à 2 et 3 noyaux aromatiques supérieure à 99 %.

3. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que les compositions (II) sont constituées essentiellement par 70 % à 80 % en poids d'un mélange d'isomères de benzyltoluène (produit (C), $p_1 = p_2 = 0$) et par 20 % à 30

EP 1 059 643 A1

% en poids d'isomères de dibenzyltoluène (produit (C) ; $p_1 = 1$, $p_2 = 0$ ou $p_1 = 0$, $p_2 = 1$) et d'isomères du ditolylphénylméthane (produit (D)).

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend de 99 % à 80 % en poids d'une huile minérale et de 1 % à 20 % en poids d'au moins une composition de polyarylalcanes choisie parmi les compositions (I), (II), (III) ou (IV).



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 00 40 1546

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.7)
X	GB 1 579 679 A (BRITISH PETROLEUM CO) 19 novembre 1980 (1980-11-19) * page 3, ligne 37 - ligne 41; revendication 1 *	1	H01B3/22 C07C15/16
A	EP 0 443 899 A (ATOCHEM ELF SA) 28 août 1991 (1991-08-28) * exemples 1,2 *	1	
A	EP 0 544 571 A (ATOCHEM ELF SA) 2 juin 1993 (1993-06-02) * page 3, ligne 31 - ligne 32; revendication 1 *	1	
A	EP 0 444 989 A (ATOCHEM ELF SA) 4 septembre 1991 (1991-09-04) * page 4, ligne 30 - ligne 33; revendications 1,2 *	1	
A	EP 0 446 086 A (ATOCHEM ELF SA) 11 septembre 1991 (1991-09-11) * page 3, ligne 25 - ligne 28; revendications 1,2 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
A	EP 0 704 861 A (ATOCHEM ELF SA) 3 avril 1996 (1996-04-03) * revendications 1-8 *	1	H01B C07C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 6 septembre 2000	Examineur Shade, M
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P4402)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 1546

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

06-09-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1579679 A	19-11-1980	DE 2632180 A	26-01-1978
		FR 2358237 A	10-02-1978
		SE 7708231 A	17-01-1978
EP 0443899 A	28-08-1991	FR 2658655 A	23-08-1991
		BR 9100668 A	29-10-1991
		CA 2036569 A	21-08-1991
		FI 910803 A	21-08-1991
		JP 2507277 B	12-06-1996
		JP 4211025 A	03-08-1992
		NO 910633 A	21-08-1991
		PT 96813 A,B	31-10-1991
		ZA 9101255 A	27-11-1991
EP 0544571 A	02-06-1993	AT 159042 T	15-10-1997
		CA 2083752 A,C	27-05-1993
		CN 1073967 A,B	07-07-1993
		DE 69222616 D	13-11-1997
		DE 69222616 T	02-04-1998
		DK 544571 T	04-05-1998
		ES 2106846 T	16-11-1997
		FI 925351 A	27-05-1993
		GR 3025827 T	30-04-1998
		JP 6093278 A	05-04-1994
		JP 7078228 B	23-08-1995
		NO 177820 B	21-08-1995
		US 5446228 A	29-08-1995
EP 0444989 A	04-09-1991	FR 2658812 A	30-08-1991
		AT 111431 T	15-09-1994
		BR 9100798 A	05-11-1991
		CA 2037126 A,C	28-08-1991
		CN 1054416 A,B	11-09-1991
		DE 69103927 D	20-10-1994
		DE 69103927 T	04-05-1995
		DK 444989 T	13-02-1995
		ES 2060311 T	16-11-1994
		FI 910935 A,B,	28-08-1991
		IE 68779 B	10-07-1996
		JP 4211619 A	03-08-1992
		JP 7051520 B	05-06-1995
		KR 9605274 B	23-04-1996
		NO 910753 A	28-08-1991
		PT 96893 A,B	31-10-1991
		US 5545355 A	13-08-1996
		ZA 9101399 A	27-11-1991

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 1546

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

06-09-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0446086 A	11-09-1991	FR 2658813 A	30-08-1991
		AT 98206 T	15-12-1993
		BR 9100799 A	05-11-1991
		CA 2036794 A,C	28-08-1991
		CN 1054415 A,B	11-09-1991
		DE 69100731 D	20-01-1994
		DE 69100731 T	19-05-1994
		DK 446086 T	14-02-1994
		ES 2061193 T	01-12-1994
		FI 910936 A	28-08-1991
		IE 64723 B	23-08-1995
		JP 7039355 B	01-05-1995
		KR 9605273 B	23-04-1996
		MX 172888 B	17-01-1994
		NO 910754 A	28-08-1991
		PT 96894 A	31-10-1991
		US 5601755 A	11-02-1997
		ZA 9101400 A	27-11-1991
EP 0704861 A	03-04-1996	CA 2159554 A	31-03-1996
		CN 1142528 A	12-02-1997
		FI 954476 A	31-03-1996
		JP 8212831 A	20-08-1996
		NO 953840 A	01-04-1996
		US 5856598 A	05-01-1999

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82