



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 059 643 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
09.07.2003 Bulletin 2003/28

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

(21) Numéro de dépôt: **00401546.7**

(22) Date de dépôt: **31.05.2000**

(54) **Composition dielectrique ayant une absorption de gaz ameliorée**
Dielektrische Zusammensetzung mit verbesserter Absorbtion von Gas
Dielectric composition having an improved gas absorbtion

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(72) Inventeurs:
• **Berger, Noelle**
69130 Ecully (FR)
• **Commandeur, Raymond**
38220 Vizille (FR)

(30) Priorité: **07.06.1999 FR 9907143**
16.02.2000 FR 0001880

(56) Documents cités:
EP-A- 0 443 899 **EP-A- 0 444 989**
EP-A- 0 446 086 **EP-A- 0 544 571**
EP-A- 0 704 861 **GB-A- 1 579 679**

(43) Date de publication de la demande:
13.12.2000 Bulletin 2000/50

(73) Titulaire: **Atofina**
92800 Puteaux (FR)

EP 1 059 643 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

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

5 **[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 naphthéniques, des structures aromatiques dont les polyaromatiques condensés.

10 **[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).

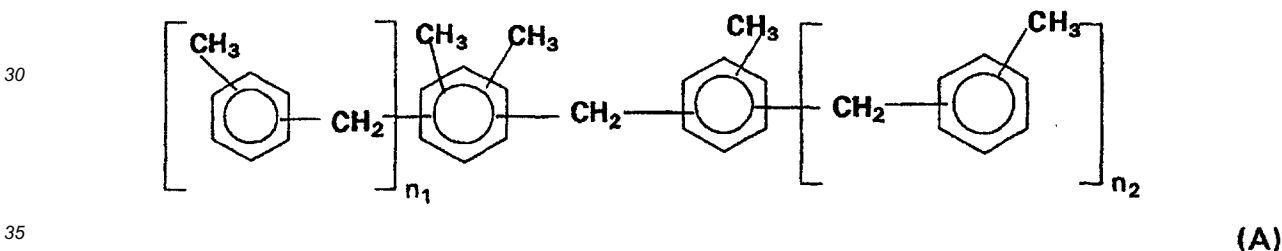
[0007] Il est recherché pour le matériel électrique des huiles dites "gas-absorbing".

15 **[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.

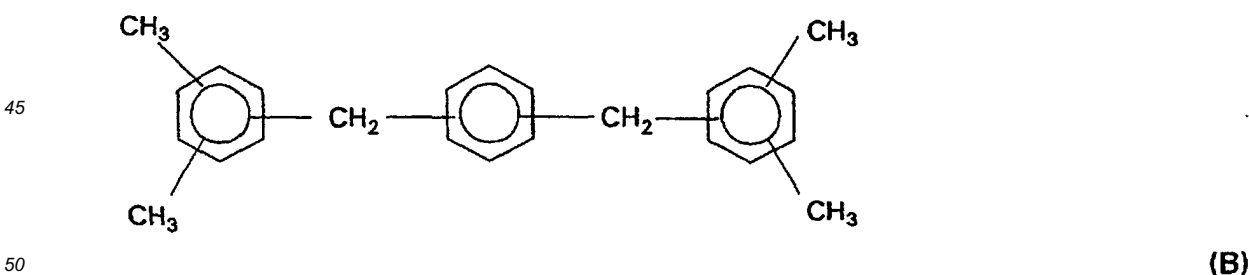
20 **[0009]** La demanderesse a constaté que l'utilisation de faibles quantités de composés de la famille des polyarylalcanes permettait d'améliorer la propriété d'absorption de gaz des huiles minérales.

[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 :

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

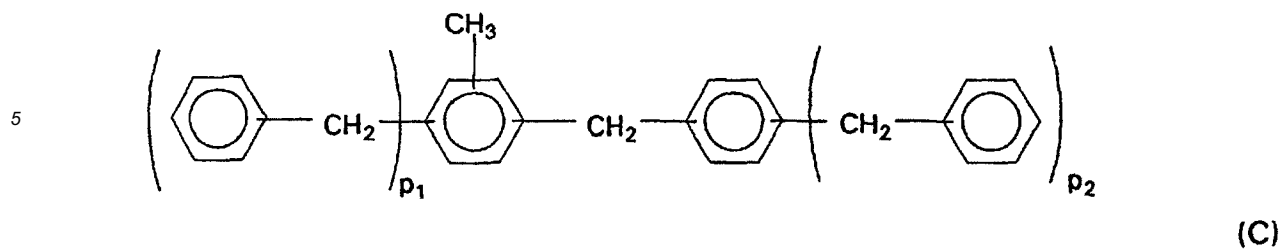


40 dans laquelle n_1 et $n_2 = 0$ ou 1 qui contient des produits (A) tels que $n_1 + n_2 = 0$ et des produits (A) tels que $n_1 + n_2 = 1$ et de produits de formule (B) :

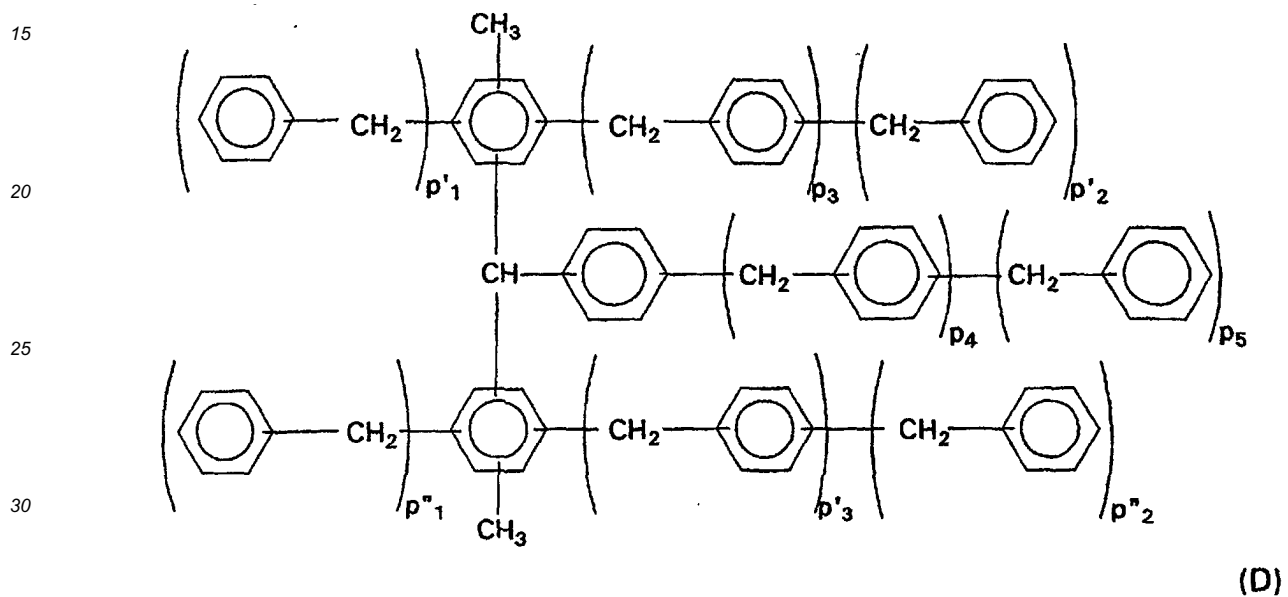


- les compositions (II) comprenant un mélange de deux produits (C) et (D) dans lequel :

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



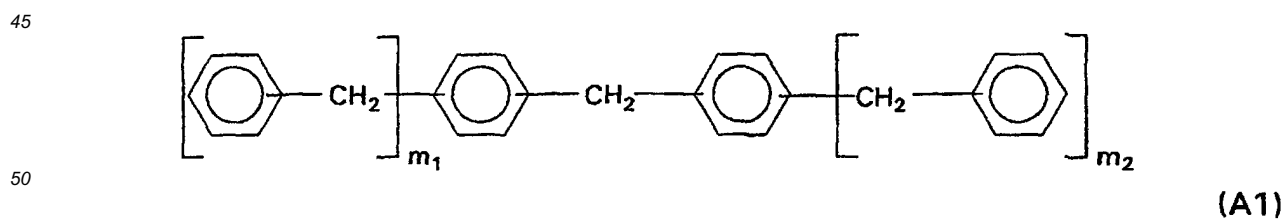
- 10
- avec p_1 et $p_2 = 0, 1$ et 2 , sachant que $p_1 + p_2 \leq 3$, et
- ♦ le produit (D) est un mélange d'isomères de formule :



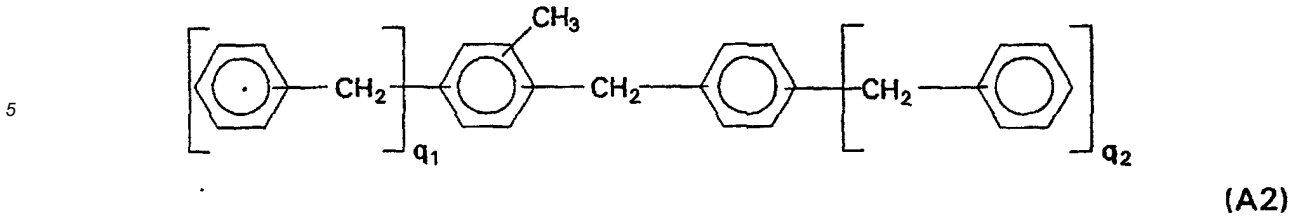
- 35
- avec
- p'_1, p''_1 et $p_4 = 0, 1$ et 2
 - p'_2, p''_2, p_3 et $p_5 = 0$ et 1
 - sachant que $p'_1 + p''_1 + p'_2 + p''_2 + p_3 + p'_3 + p_4 + p_5 \leq 2$.

- 40
- les compositions (III) comprenant un mélange de deux produits (A1) et (A2), tels que :

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



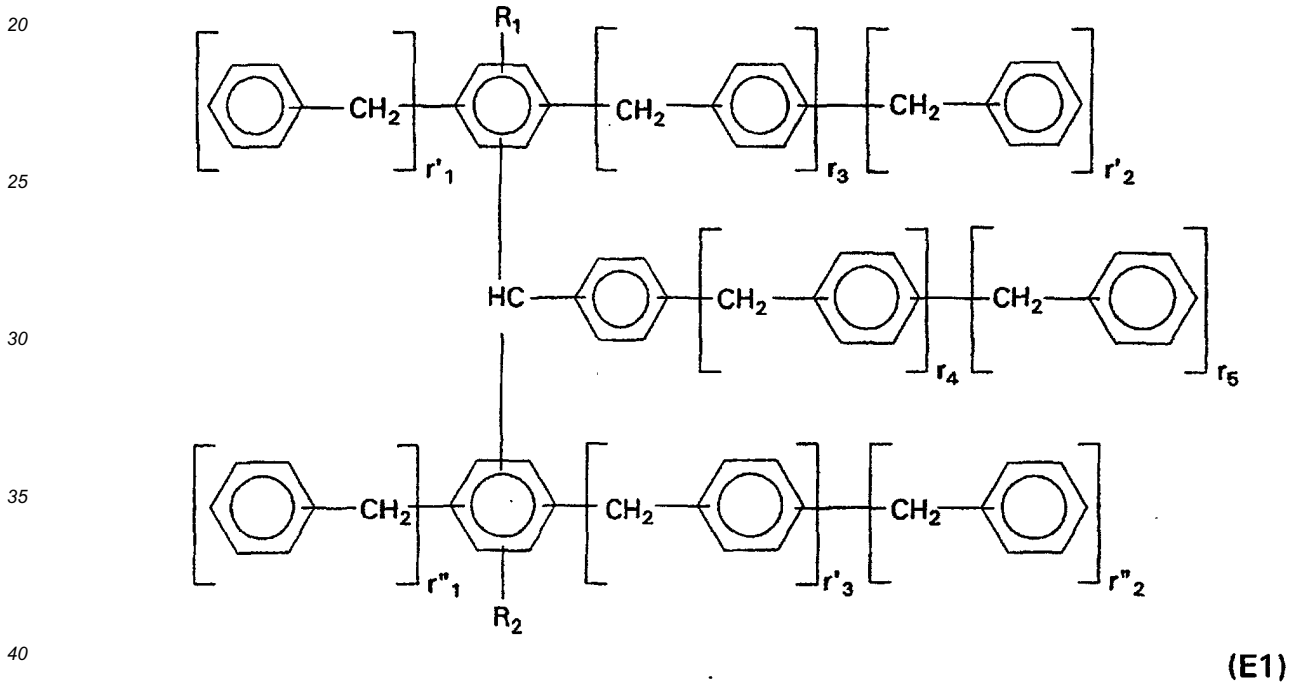
- 55
- avec m_1 et $m_2 = 0, 1$ ou 2 sachant que $m_1 + m_2 \leq 3$,
 - ♦ le produit (A2) est un mélange d'isomères de formule :



10 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.

15 - 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 :



avec

45 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.

50 ♦ (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.

55 **[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

EP 1 059 643 B1

polyarylalcanes vendue par la Société ELF ATOCHEM S.A. sous la désignation JARISOL XX ayant une teneur pondérale 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 306 398-81.

[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.

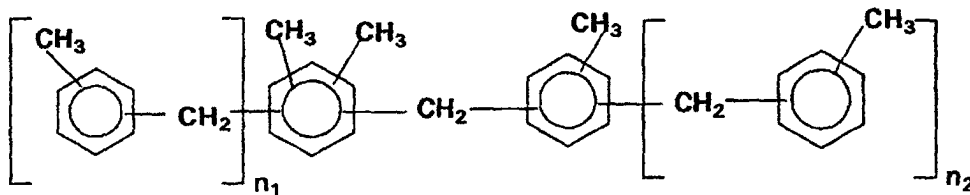
[0026] Les résultats de gassing sont reportés dans le tableau 2.

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

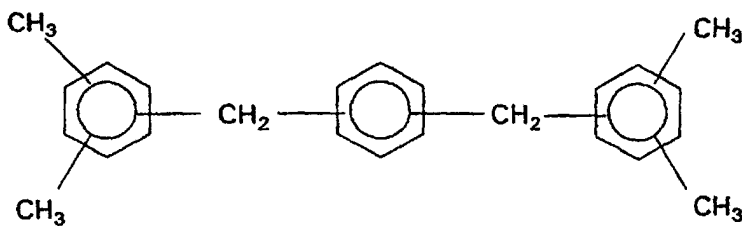
Revendications

- 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) :



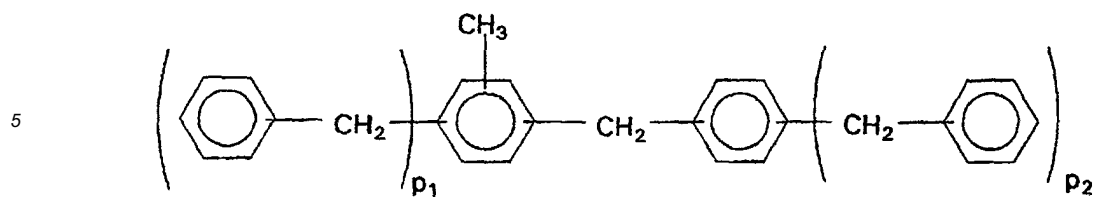
(A)

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) :

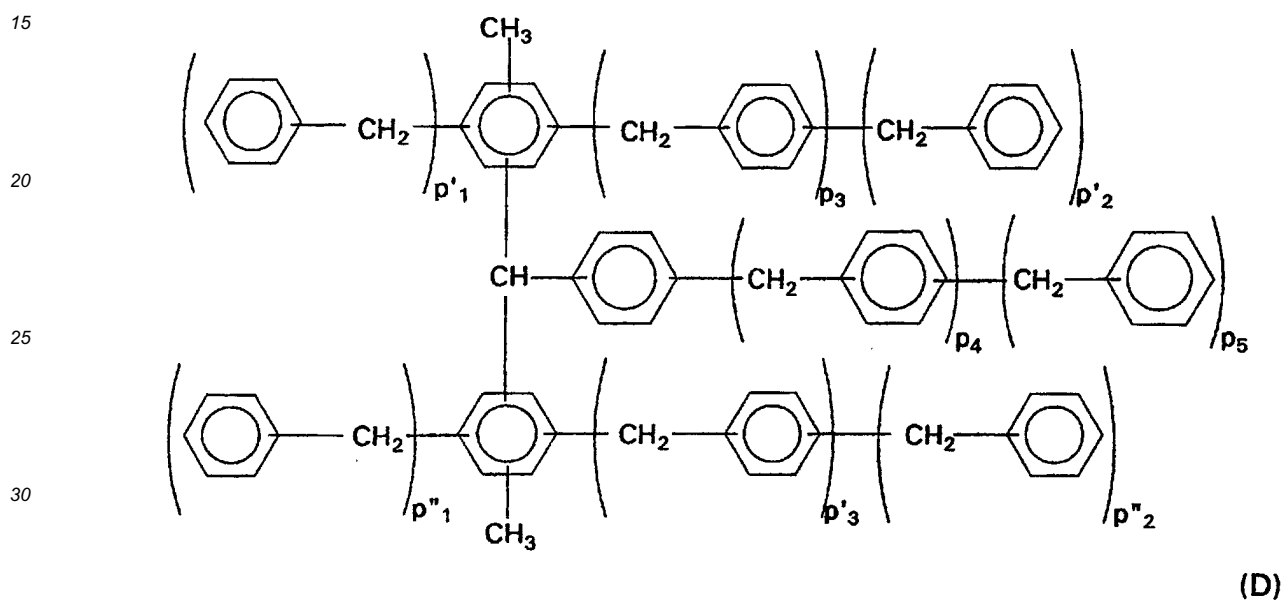


(B)

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



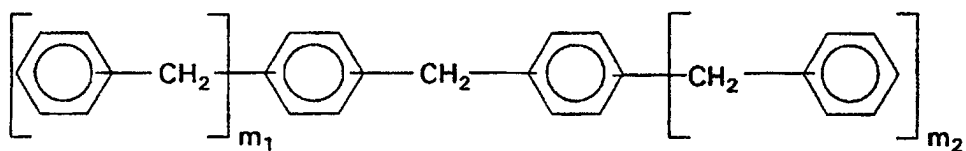
10 avec p_1 et $p_2 = 0, 1$ et 2 , sachant que $p_1 + p_2 \leq 3$, et
 ♦ le produit (D) est un mélange d'isomères de formule :



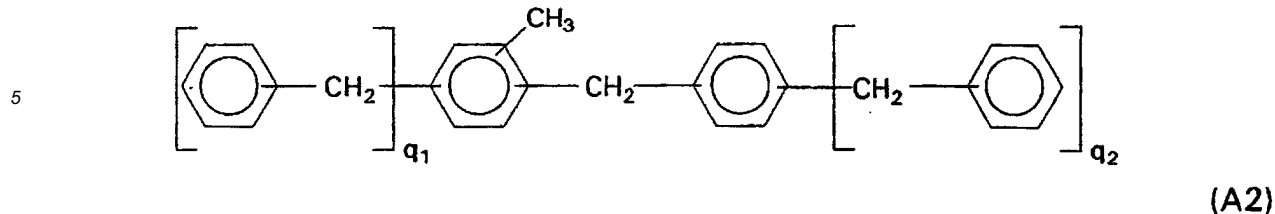
35 avec
 p'_1, p''_1 et $p_4 = 0, 1$ et 2
 p'_2, p''_2, p_3 et $p_5 = 0$ et 1
 sachant que $p'_1 + p''_1 + p'_2 + p_2 + p_3 + p'_3 + p_4 + p_5 \leq 2$.

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

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



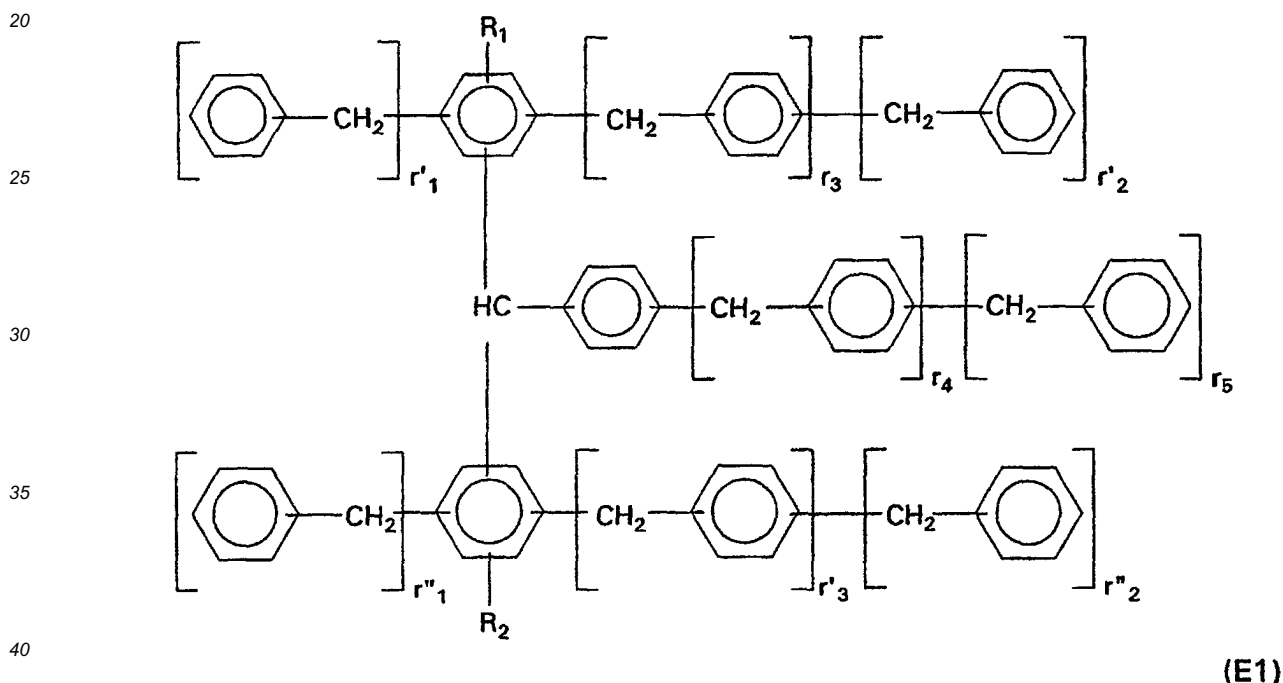
55 avec m_1 et $m_2 = 0, 1$ ou 2 sachant que $m_1 + m_2 \leq 3$,
 ♦ le produit (A2) est un mélange d'isomères de formule :



10 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.

15 - 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



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 %

EP 1 059 643 B1

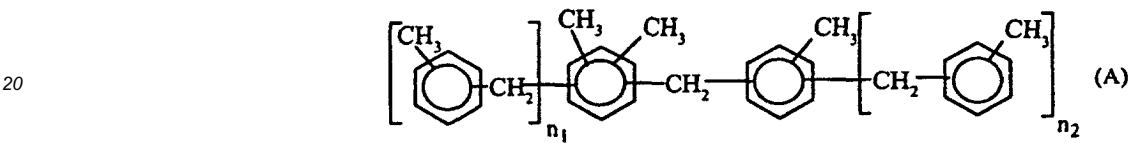
à 30 % en poids d'isomères de dibenzyltoluène (produit (C) ; $p_1 = 1, p_2 = 0$ ou $p_1 = 0, p_2 = 1$) et d'isomères du ditolylphénylméthane (produit (D)).

- 5 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).

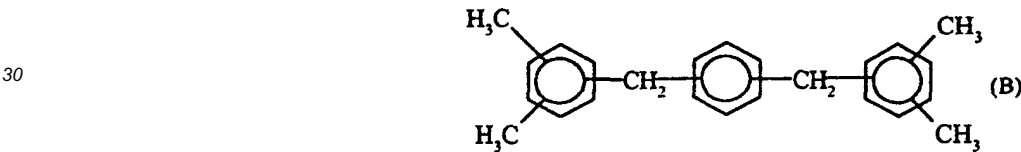
10 **Patentansprüche**

1. Dielektrische Zusammensetzung für elektrische Apparaturen, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie 99 bis 70 Gew.-% eines Mineralöls und 1 bis 30 Gew.-% mindestens einer Zusammensetzung von Polyarylalcanen umfaßt, die ausgewählt ist aus:

- 15 - Zusammensetzungen (I), enthaltend eine Mischung von Produkten der Formel (A)

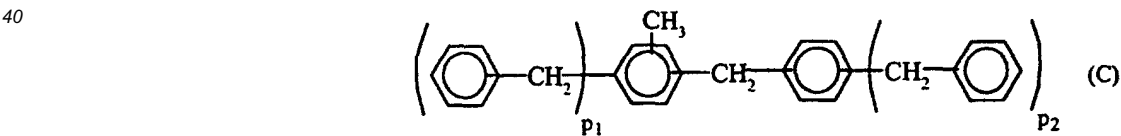


25 mit n_1 und $n_2 = 0$ oder 1, enthaltend Produkte (A) mit $n_1 + n_2 = 0$ und Produkte (A) mit $n_1 + n_2 = 1$; und Produkte der Formel (B)



- 35 - Zusammensetzungen (II), enthaltend eine Mischung von zwei Produkten (C) und (D), wobei

- das Produkt (C) eine Mischung von Isomeren der Formel:

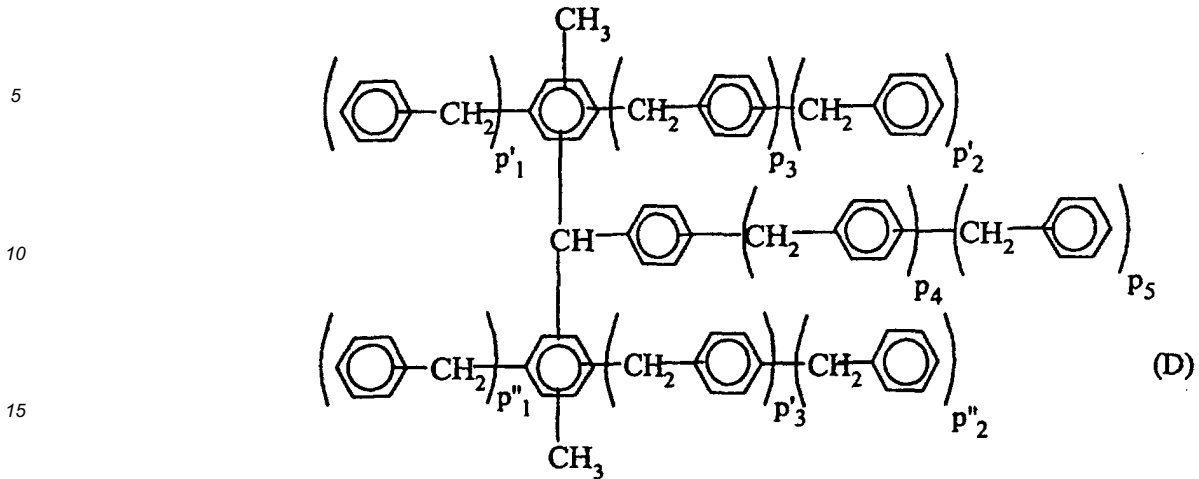


45 mit p_1 und $p_2 = 0, 1$ und 2 mit $p_1 + p_2 \leq 3$ ist; und

- das Produkt (D) eine Mischung von Isomeren der Formel:

50

55



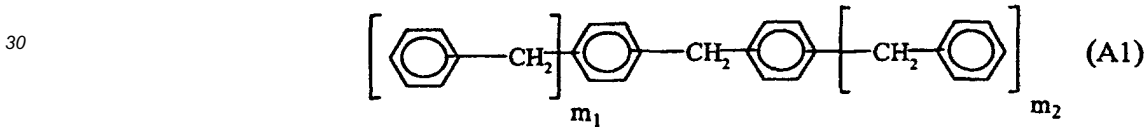
mit

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

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

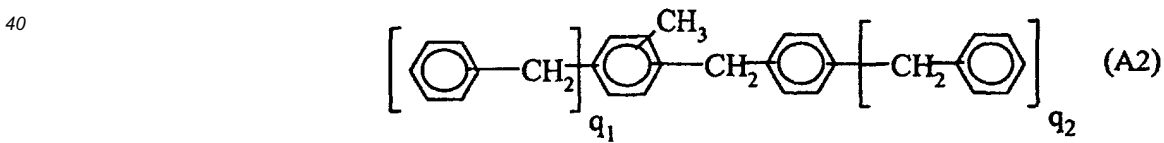
ist, wobei $p'_1 + p''_1 + p'_2 + p_2 + p_3 + p'_3 + p_4 + p_5 \leq 2$;

- 20
- 25
- Zusammensetzungen (III), enthaltend eine Mischung von zwei Produkten (A1) und (A2), wobei:
 - das Produkt (A1) eine Mischung von Isomeren der Formel:



35 mit m_1 und $m_2 = 0, 1$ und 2 mit $m_1 + m_2 \leq 3$ ist,

- das Produkt (A2) eine Mischung von Isomeren der Formel:

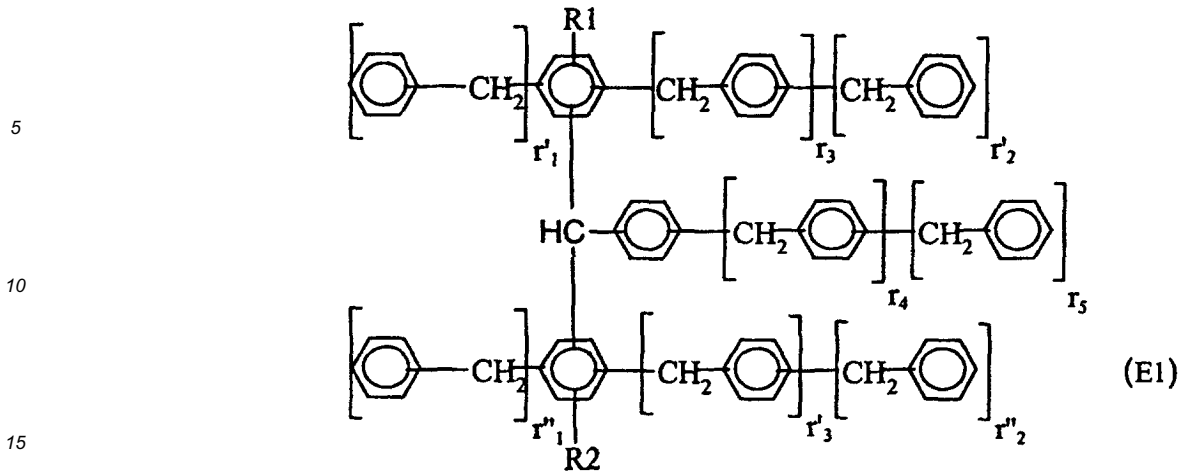


45 mit q_1 und $q_2 = 0, 1$ oder 2 mit $q_1 + q_2 \leq 3$ ist,

wobei mindestens eine der Verbindungen (A1) und (A2) ein Isomer mit drei Benzolkernen enthält;

- 50
- Zusammensetzungen (IV), enthaltend zwei Produkte (A1) und (A2) und außerdem mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus den folgenden Produkten (E1), (E2) oder (E3), wobei
 - (E1) ein Isomer oder eine Mischung von Isomeren der Formel:

55



mit

$$r'_1, r''_1 \text{ und } r_4 = 0, 1 \text{ oder } 2$$

$$r'_2, r''_2, r_3, r'_3 \text{ und } r_5 = 0 \text{ und } 1$$

ist,

wobei $r'_1 + r''_1 + r'_2 + r''_2 + r_3 + r'_3 + r_4 + r_5$ kleiner oder gleich 2 ist und wobei R_1 und R_2 ein Wasserstoffatom darstellen;

- (E2) ein Isomer oder eine Mischung von Isomeren derselben allgemeinen Formel wie (E1) ist, mit der Abweichung, daß R_1 und R_2 einen Methylrest darstellen und die Koeffizienten r durch s ersetzt sind und dieselbe Bedeutung haben;
- (E3) ein Isomer oder eine Mischung von Isomeren derselben allgemeinen Formel wie (E1) ist, mit der Abweichung, daß R_1 und R_2 verschieden voneinander sind und ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellen und die Koeffizienten r durch t ersetzt sind und dieselbe Bedeutung haben.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Zusammensetzungen (I) einen gewichtsbezogenen Gehalt an Verbindungen mit 2 und 3 aromatischen Kernen von mehr als 99 % besitzen.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Zusammensetzungen (II) im wesentlichen aus 70 bis 80 Gew.-% einer Mischung von Benzyltoluolisomeren (Produkt (C), $p_1 = p_2 = 0$) und aus 20 bis 30 Gew.-% Dibenzyltoluolisomeren (Produkt (C); $p_1 = 1, p_2 = 0$ oder $p_1 = 0, p_2 = 1$) und Ditolylphenylmethanisomeren (Produkt (D)) bestehen.

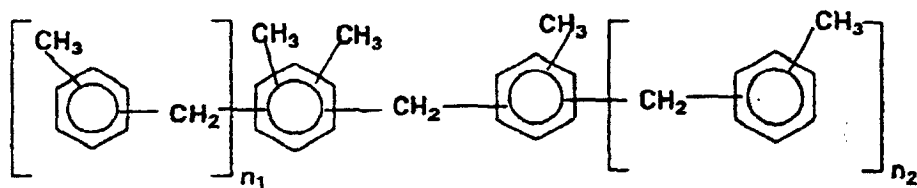
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie 99 bis 80 Gew.-% eines Mineralöls und 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer Zusammensetzung von Polyaryllalkanen, die ausgewählt ist aus den Zusammensetzungen (I), (II), (III) oder (IV), enthält.

Claims

1. Dielectric composition for electrical devices, **characterized in that** it comprises from 99% to 70% by weight of a mineral oil and from 1% to 30% by weight of at least one polyaryllalkane composition chosen from:

- the compositions (I) comprising a mixture of products of formula (A):

5

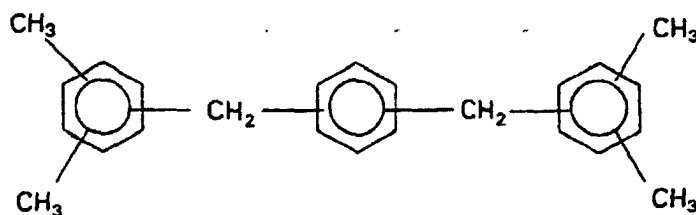


(A)

10

in which formula n_1 and $n_2 = 0$ or 1, which comprises products (A) such that $n_1 + n_2 = 0$ and products (A) such that $n_1 + n_2 = 1$, and of products of formula (B):

15



20

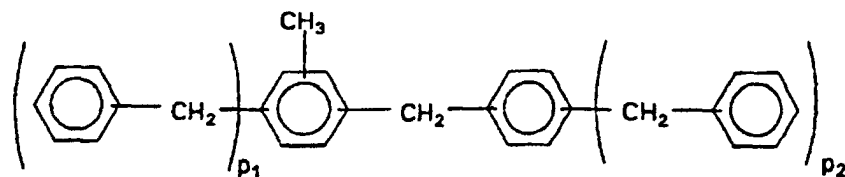
(B)

25

- the compositions (II) comprising a mixture of two products (C) and (D), in which mixture:

- ♦ the product (C) is a mixture of isomers of formula:

30

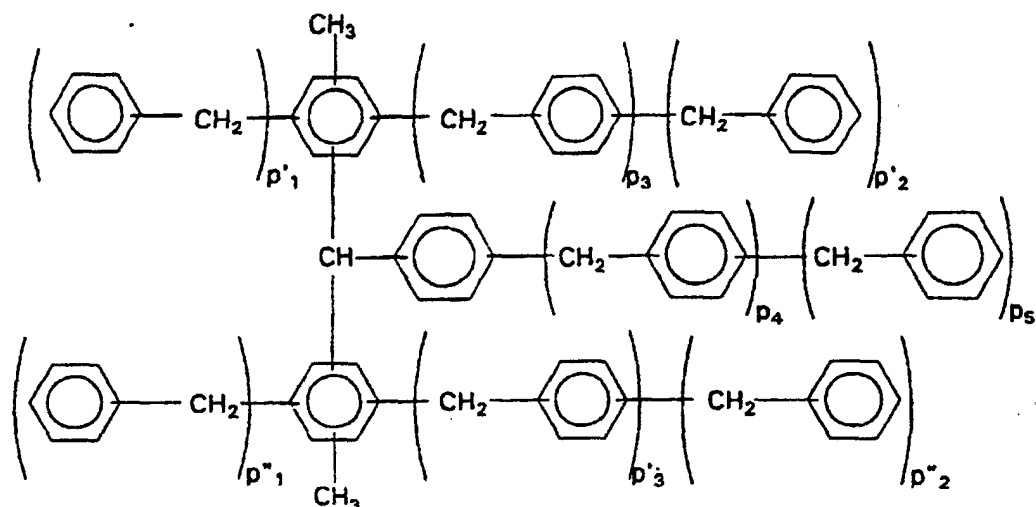


35

(C)

- ♦ the product (D) is a mixture of isomers of formula:

40



55

(D)

with

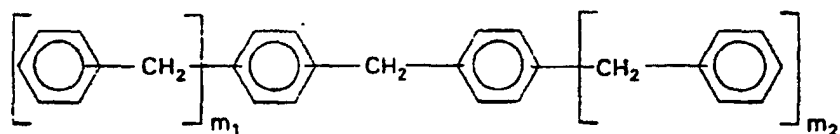
p'_1, p''_1 and $p_4 = 0, 1$ and 2

p'_2, p''_2, p_3 and $p_5 = 0$ and 1

it being known that $p'_1 + p''_1 + p'_2 + p_2 + p_3 + p'_3 + p_4 + p_5 \leq 2$,

the compositions (III) comprising a mixture of two products (A1) and (A2), such that:

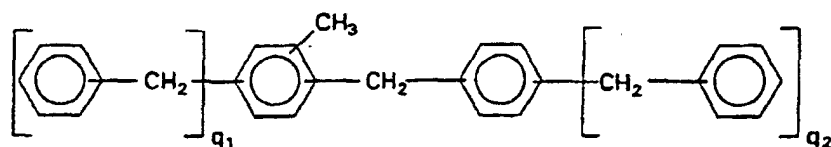
- the product (A1) is a mixture of isomers of formula:



(A1)

with m_1 and $m_2 = 0, 1$ or 2, it being known that $m_1 + m_2 \leq 3$,

- the product (A2) is a mixture of isomers of formula:



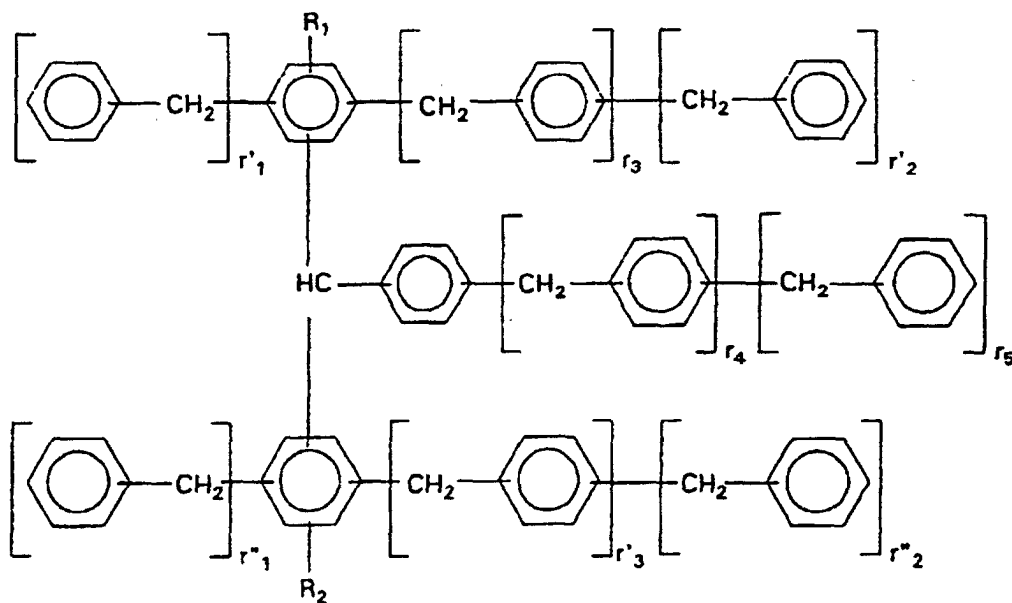
(A2)

with q_1 and $q_2 = 0, 1$ or 2, it being known that $q_1 + q_2 \leq 3$,

at least one of the compounds (A1) and (A2) comprising an isomer having three benzene nuclei,

- the compositions (IV) comprising the two products (A1) and (A2) and, in addition, at least one compound chosen from the following products (E1), (E2) or (E3):

- (E1) is an isomer or a mixture of isomers of formula:



(E1)

with

EP 1 059 643 B1

r'_1, r''_1 and $r_4 = 0, 1$ or 2

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

it being known that $r'_1 + r''_1 + r'_2 + r''_2 + r_3 + r'_3 + r_4 + r_5$ is less than or equal to 2 ,

R_1 and R_2 represent a hydrogen atom,

- ◆ (E2) is an isomer or a mixture of isomers with the same general formula as (E1), except that R_1 and R_2 represent a methyl and the coefficients r are replaced by s and have the same meaning,
- ◆ (E3) is an isomer or a mixture of isomers with the same general formula as (E1), except that R_1 and R_2 are different and represent a hydrogen atom or a methyl radical and the coefficients r are replaced by t and have the same meaning.

2. Composition according to Claim 1, **characterized in that** the compositions (I) have a content by weight of compounds comprising 2 and 3 aromatic nuclei of greater than 99%.

3. Composition according to Claim 1, **characterized in that** the compositions (II) are composed essentially of 70% to 80% by weight of a mixture of benzyltoluene isomers (product (C), $p_1 = p_2 = 0$) and of 20% to 30% by weight of dibenzyltoluene isomers (product (C), $p_1 = 1, p_2 = 0$ or $p_1 = 0, p_2 = 1$) and of ditolylphenylmethane isomers (product (D)).

4. Composition according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** it comprises from 99% to 80% by weight of a mineral oil and from 1% to 20% by weight of at least one polyarylalkane composition chosen from the compositions (I), (II), (III) or (IV).