

2 2 1 6 4 9

P - 13.145



7 MAY. 1955

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOCIETE "PROGIL", entidad francesa, establecida  
en 77 rue de Miromesnil, Paris, Francia, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE POLICLORONAFTALENOS  
PARA LA IMPREGNACION DE CONDENSADORES DE PAPEL"

-----

La industria de los condensadores utiliza desde hace mucho tiempo, como masas de impregnación de condensadores de papel, policloronaftalenos cuyo contenido en cloro está generalmente comprendido entre el 48 y 60% y cuyo punto de fu-



221649

sión total está comprendido entre 90 y 135°C.

Estos policloronaftalenos conocidos se obtienen por cloruración sustitutiva del naftaleno en presencia de un catalizador (yodo, cloruro férrico, cloruro de antimonio, etc.). Se obtienen masas cerosas negruzcas que se neutralizan y que para purificarlas se someten a destilación en vacío.

Haciendo variar el contenido en cloro del producto bruto sometido a la destilación, se puede regular el punto de fusión del producto destilado a un nivel deseado. En consecuencia, en el comercio se encuentran generalmente tres tipos principales de estos productos, a saber:

- un tipo de punto de fusión bajo, que presenta la fusión total a aproximadamente 90-95°C y cuyo contenido en cloro se aproxima al 49-50%;

- un tipo de punto de fusión medio, que presenta la fusión total a aproximadamente 115°C y cuyo contenido en cloro se aproxima a 54-55 %;

- y un tipo de punto de fusión elevado, que presenta la fusión total a aproximadamente 130-135 °C y un contenido en cloro próximo al 60%.

El análisis de estos productos muestra que cada tipo no está constituido por un producto único, con contenido en cloro correspondiente al contenido medio, sino por una mezcla de productos con valores de cloro diferentes; y que las partes que corresponden a un contenido molecular dado de cloro se componen a su vez de mezclas de un determinado número de

2 2 1 6 4 9



isómeros de posición. Estas policloronaftalinas conocidas, cuando se obtienen bien exentas de impurezas iónicas, constituyen ya masas de impregnación interesantes para los condensadores de papel, ya que les confieren una resistencia muy buena a la perforación y una buena estabilidad al calor.

Sin embargo, mientras que los tipos de policloronaftaleno de bajo punto de fusión confieren generalmente al papel impregnado una permitividad o constante dieléctrica elevada, muy interesante, los tipos de punto de fusión medio y elevado no les confieren más que una permitividad relativamente pequeña, aun cuando las permitividades de estos tres tipos son muy próximas y elevadas, cuando se miden sobre placas de un determinado espesor. Además, si bien la permitividad elevada del papel impregnado con el tipo de punto de fusión bajo, es muy estable con el tiempo, la pequeña permitividad obtenida con los tipos de punto de fusión medio y elevado, sufre un aumento que es muy lento a la temperatura ambiente, y más rápido por recalentamiento a una temperatura inferior al punto de reblandecimiento, para tender a un valor elevado muy próximo al que se obtiene con los tipos de puntos de fusión bajos.

Parece ser que esta diferencia de permitividad del papel impregnado, se puede atribuir a una diferencia de las formas cristalinas en capas delgadas, que existiría entre el tipo de punto de fusión bajo por una parte, y, por otra, los tipos de punto de fusión medio y elevado.

Cada vez que el examen microscópico de los policloronaftalenos en capa delgada, revela una estructura



221649

cristalina en forma de grandes placas estriadas, el producto confiere al papel impregnado una permitividad elevada, lo que es el caso de los policloronaftalenos de punto de fusión bajo. Si, por el contrario, el examen microscópico muestra un aspecto de pequeños cristales brillantes o "esferolitos", lo que es el caso de productos de punto de fusión medio y elevado, la permitividad del papel impregnado permanece pequeña.

El aspecto de las placas viene dado por los tricloronaftalenos, mientras que el aspecto de los esferolitos viene dado por los tetracloronaftalenos y pentacloronaftalenos. Por adición progresiva de productos en esferolitos a productos en placa, se mantiene el aspecto de las placas, en tanto que no se haya alcanzado un determinado contenido de esferolitos; a partir de este contenido, el aspecto cambia completamente al del los esferolitos. La permitividad elevada del papel impregnado se mantiene en tanto se conserve el aspecto de las placas; y decae cuando el aspecto pasa a ser el de los esferolitos.

Este estado de cosas es molesto porque, en numerosos casos, la utilización de productos impregnados de punto de fusión bastante elevado es deseable, pero el empleo de los policloronaftalenos de punto de fusión medio y elevado, como los que se pueden encontrar en el comercio, hace perder el beneficio de la permitividad elevada que se obtiene con los tipos de punto de fusión bajo. Además, los condensadores obtenidos sufren, después de la fabricación, un aumento lento de capacidad, lo que los hace inutilizables cada vez que se necesite una capacidad muy estable (por ejemplo en los circuitos sintonizados).



221649

La solicitante ha indicado ya, en su solicitud N<sup>o</sup> , que se podía vencer esta dificultad sometiendo los condensadores que salen de impregnación a una tensión conveniente, alterna o continua, en el transcurso de la cristalización por enfriamiento del impregnante constituido por una policloloronaftaleno de punto de fusión medio o elevado. El condensador, inmediatamente después del enfriamiento, muestra entonces una capacidad tan elevada y estable como si hubiera sido impregnado con un policloloronaftaleno de punto de fusión bajo.

10 Sin embargo, este procedimiento puede presentar a veces algunas dificultades de orden práctico. Además, si los condensadores son llevados accidentalmente a una temperatura próxima o superior al punto de fusión total del impregnante, cuando no están bajo tensión o es tan bajo una  
15 tensión insuficiente, pueden perder parte de su capacidad.

El presente invento tiene especialmente por fin aportar otra solución al mismo problema. Consiste principalmente en la preparación de un nuevo tipo de policloloronaftaleno de punto de fusión elevado que, contrariamente a los  
20 policloloronaftalenos comerciales también de punto de fusión elevado, presenta una estructura cristalina de placas en capa delgada, y da directamente al papel impregnado una permitividad elevada, sin operación física o química complementaria.

25 La solicitante ha observado que los tetracoloronaftalenos no estaban únicamente constituidos por productos de aspecto microscópico esferolítico, sino que algunos

221649



de sus isómeros tenían la estructura cristalina favorable que da al papel una permitividad elevada.

5 Ha observado también que estos isómeros interesantes se forman de una manera natural en el curso de la cloruración sustitutiva del naftaleno, pero que desaparecen rápidamente de la mezcla en el momento en que se rebasa un contenido de cloro óptimo, muy probablemente a consecuencia de una receptividad del cloro, mayor que la de sus isómeros indeseables, de forma cristalina esferulítica.

10 Sin embargo, dado que los isómeros interesantes acusan un punto de ebullición más elevado que los isómeros indeseables, se puede, conforme al presente invento, extraerlos de la mezcla por destilación con rectificación cuidadosa. De esta manera se obtienen fracciones que presentan generalmen-  
15 te un punto de fusión de 135-150 °C, para un contenido en cloro próximo al 54%, cuya textura cristalina, en capa delgada, tiene forma de placas y que dan al papel impregnado una permitividad elevada.

20 Este punto de fusión elevado puede parecer dos veces excesivo, pero es fácil reducirlo por mezcla con policloronaftalenos de punto de fusión bajo y de textura cristalina favorable. Por dosificación cuidadosa de los constituyentes es posible preparar mezclas que presentan todos los puntos de fusión que se pueden desear entre 90 y 140°C.

25 Es posible igualmente, según otra forma de realización del invento, preparar directamente la mezcla, realizando la rectificación de la siguiente manera: se comienza

221649



por eliminar, como productos de cabeza, una parte de los productos que presentan los puntos de ebullición y fusión más bajos; después, en el momento oportuno, se envía el destilado a un receptor principal. La destilación se sigue de cerca y, en el momento en que aparecen los productos esferolíticos, se envía el destilado a un receptor auxiliar; pero se le hace volver al receptor principal en el momento en que recobra el aspecto microscópico de placas. Es posible, llevando adecuadamente la rectificación, obtener igualmente, de esta manera, todos los puntos de fusión deseados entre 90 y 140° C.

#### EJEMPLO I

Una muestra de naftaleno ha sido clorada de la forma conocida, hasta un contenido de cloro próximo al 50%. A continuación se somete a la rectificación en vacío, después a neutralización y lavado. La destilación se sigue por toma de muestras a intervalos regulares y sometiéndolas a un examen microscópico. Se recoge como producto interesante el que aparece en forma de placas, inmediatamente después del paso de las fracciones esferolíticas. La fracción recogida de esta manera representa el 24% de la masa total del producto bruto sometido a la rectificación. Muestra un punto de cristalización de 138° C y un contenido en cloro del 55%.

Un condensador de ensayo de papel, impregnado con esta fracción, ha mostrado una capacidad de 0,221 microfaradios, sensiblemente constante desde la temperatura ambiente



221649

hasta 125°C. A título de comparación, el mismo tipo de condensador impregnado con policloronaftaleno clásico de punto de fusión medio y alto, tenía una capacidad próxima a 0,170 microfaradios, mientras que por impregnación con un policloronaftaleno clásico de punto de fusión bajo, se obtuvo una capacidad de 0,218 microfaradios, constante solamente desde la temperatura ambiente hasta 80 °C. La utilización de esta fracción de punto de fusión alto permite por tanto una ganancia de capacidad de aproximadamente 30 % con relación a los policloronaftalenos clásicos de punto de fusión medio y alto muy próximo. Esta capacidad es muy cercana a la que se obtiene con los tipos de punto de fusión bajo, pero con la ventaja sobre estos de tener una zona de estabilidad de la capacidad extendida hasta temperaturas bastante más elevadas. Además, la colocación en una estufa a 60 °C permite comprobar la constancia, con el tiempo, de la capacidad de los condensadores impregnados con esta fracción, mientras que la capacidad de los condensadores impregnados con los policloronaftalenos clásicos de punto de fusión medio y elevados, aumenta entonces progresivamente.

20 EJEMPLO 2

Se mezcla una muestra de la fracción de punto de fusión alto, obtenida en el ejemplo 1, con una cantidad igual de policloronaftaleno de punto de fusión bajo, próximo a 92 °C, que presenta la estructura cristalina favorable para una permitividad elevada del papel impregnado. De esta forma

221649



se obtiene un punto de fusión 116 °C para la mezcla. Un condensador, del mismo tipo que los precedentes, muestra, después de impregnación con la mezcla, una capacidad de 0.219 microfara-  
5 110 °C y que no sufre variación en el ensayo de maduración acelerada por recocido.

### EJEMPLO 3

Una muestra de policloronaftaleno bruto, análogo a 1 del ejemplo 1, es sometida a la rectificación en vacío. Se sigue la destilación retirando periódicamente muestras  
10 que son examinadas al microscopio. Después de haber desechado una parte de los componentes de punto de ebullición y fusión bajo, se continua la destilación recogiendo los productos de punto de ebullición más elevado, que presentan la estructura  
15 cristalina favorable. En el momento en que aparecen los esferulitos, el destilado es enviado a un receptor auxiliar: y después nuevamente al receptor principal, a partir del momento en que en los productos condensados reaparecen la forma de placas. De esta manera se obtiene un destilado que representa el 45%  
20 de la masa del producto bruto sometida a la destilación, y que funde totalmente a 114 °C. Este destilado presenta propiedades análogas a las de la mezcla del ejemplo 2 y confiere propiedades análogas a los condensadores que son impregnados con él.

221649



=oOo= N O T A =oOo=

Los puntos de invención propua y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.<sup>o</sup>. - Un procedimiento de preparación de policloronaftalenos en punto de fusión elevado y que dan directamente al papel impregnado una permitividad elevada, caracterizado por el hecho de que se seleccionan fracciones de destilación, realizándose esta destilación sobre productos brutos, de contenido en cloro moderado, especialmente según el ejemplo 1.

2.<sup>o</sup>. - Un procedimiento de preparación de policloronaftalenos cuyos puntos de fusión pueden extenderse entre 90 y 140 °C y que dan directamente al papel impregnado una permitividad elevada, caracterizado por el hecho de que se mezclan fracciones de punto de fusión alto, obtenidas según el invento, con fracciones de punto de fusión bajo de textura **favetabla**, especialmente según el ejemplo 2.

3.<sup>o</sup>. - Un procedimiento de preparación de policloronaftalenos cuyos puntos de fusión pueden extenderse entre 90 y 140 °C y que dan directamente al papel impregnado una permitividad elevada, caracterizado por el hecho de que se opera por destilación, eliminando las fracciones indeseables, especialmente según el ejemplo 3.

-6 MAY



221649

4º. - Un procedimiento de preparación de policloronaftalenos para la impregnación de condensadores de papel.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 MAY 1959

P. A.  
Alberto de Elzaburu  
Por Poder