



437238

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DIELECTRICOS LIQUIDOS", a favor de la sociedad anónima francesa RHONE-POULENC INDUSTRIES, residente en 22, Avenue Montaigne 75360 - PARIS 08 (Francia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos dieléctricos líquidos, más concretamente, líquidos a base de ciertos policloropolifenil-1,1-alcanos.

- Se sabe que los productos que se pueden emplear para el aislamiento de aparatos eléctricos deben reunir cierto número de propiedades específicas, en particular es importante que tengan permitividad elevada, buena estabilidad térmica y que sean ininflamables. Entre los líquidos dieléctricos conocidos en la actualidad, son pocos los que poseen simultáneamente todas estas propiedades favorables.
- 5.
 - 10.



Por esta razón, todavía faltaba encontrar nuevos productos que pudieran satisfacer las exigencias de la electrotecnia.

Ahora bien, acaba de descubrirse que los policloropolifenilalcanos obtenidos a partir de ciertos dihaloge-

5. nuros de alquilo y de ciertos compuestos aromáticos clorados, siguiendo el método de Friedel y Crafts, tienen precisamente excelentes características de permeabilidad, estabilidad térmica e ininflamabilidad. Aparecerán otras ventajas de estos productos en la descripción que sigue.

10. Efectivamente, esta invención tiene por objeto la aplicación de los policloropolifenilalcanos, preparados partiendo de las materias primas que se anumeran a continuación, al aislamiento de aparatos eléctricos.

15. Los dihalogenuros de alquilo se escogen entre los dihalógeno-metanos, dihalógeno-1,1-etanos, dihalógeno-1,1-propanos, prefiriéndose entre estos compuestos los derivados clorados. Puede ser interesante trabajar con una mezcla de estos dihalogenuros de alquilo.

20. Los compuestos aromáticos clorados pueden ser ortodichlorobenceno, empleado solo ó con monochlorobenceno, y/ó trichloro-1,2,3-benceno ó también monochlorobenceno y trichloro-1,2,3-benceno empleados simultáneamente.

25. Se conocen, por supuesto, dieléctricos obtenidos por condensación de dihalogenuros de alquilo y clorobencenos, siguiendo el método de Friedel y Crafts. Pero el dihalogenuro de alquilo del cual se parte es fundamentalmente un compuesto cuyos dos átomos de halógeno están situados junto a átomos de carbono diferentes (patente americana 2.244.284). Ahora bien, de modo sorprendente ha resultado que los poli-



cloropolifenilalcanos obtenidos a partir de estas materias primas, tienen una estabilidad frente al calor francamente inferior a la que poseen los productos de la invención preparados a partir de un dihalógeno-alcano cuyos átomos de

5. halógeno están situados junto al mismo átomo de carbono.

Esta diferencia de estabilidad se deduce claramente del gráfico de la figura 1 anexa, en la que se han trazado las rectas que representan la evolución de la presión total en función de la temperatura para las muestras ensayadas (ensayos

10. realizados con arreglo al artículo de Edward S. Blake y col., Journal of Chemical and engineering data, vol. 6, n.º 1, enero 1961, págs. 87-98). Las rectas corresponden a los compuestos siguientes:

1 : producto de la reacción entre dicloro-1,2-propano y orto-diclorobenceno

15.

2 : " " dicloro-1,2-propano y monoclorobenceno

3 : " " dicloro-1,2-etano y monoclorobenceno

4 : " " dicloro-1,1-etano y monoclorobenceno

5 : " " cloruro de metileno y monoclorobenceno

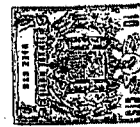
20.

6 : " " dicloro-1,1-etano y ortodichlorobenceno.

Este gráfico demuestra que los productos resultantes de dihalógeno-1,1-alcanos son francamente más estables al calor de los usados anteriormente, pues empiezan a dar productos de descomposición que se ponen de manifiesto por la elevación de la presión, a una temperatura sensiblemente mayor que en el caso de los compuestos conocidos.

25.

Para la obtención de los polioloropolifenilalcanos que entran en el plan de la invención, se hace reaccionar el ó los cloro-bencenos, como los definidos antes, con un



- dihalógeno-alcano, operando en presencia de un cloruro metálico como catalizador, particularmente cloruro de aluminio. En general se utiliza un exceso de clorobenceno(s) respecto a la relación estequiométrica que es de 2 moles por mol de dihalogenuro de alquilo; se emplea con ventaja una cantidad
5. de 2,1 a 10 moles de clorobenceno(s) para 1 mol de dihalogenuro de alquilo, si bien no hay límite superior verdaderamente crítico. Cuando se emplea orto-diclorobenceno al mismo tiempo que mono- y/o tricloro-1,2,3-benceno, debe constituir
10. al menos un 50 %, preferentemente al menos un 70 % en moles, de la cantidad total de hidrocarburos aromáticos clorados; del mismo modo, cuando la mezcla inicial está formada por mono- y tricloro-1,2,3-benceno, este último debe representar
15. al menos el 50 % y con preferencia por lo menos un 70 % en moles de dicha mezcla. Se lleva a cabo la reacción a temperaturas moderadas que en general están comprendidas entre 20 y 120°C. Se continúa hasta que cese el desprendimiento de ácido halógeno-hídrico. Hay que señalar que esta reacción es de realización fácil, lo cual constituye una ventaja suplementaria del objeto de esta invención.
- 20.

Los productos de esta síntesis, tal como se presentan en estado bruto después de eliminar el catalizador y el ó los clorobencenos en exceso, están esencialmente constituidos por una mezcla de di-(clorofenil)-alcanos cuyos

25. núcleos bencénicos están unidos al mismo átomo de carbono del grupo alifático. Asimismo pueden contener una pequeña proporción de poli-(clorofenil)-alcanos con más de 2 núcleos, resultantes de una policondensación. El número de átomos de cloro unidos a los núcleos fenilos depende, por

supuesto, del ó de los clorobencenos iniciales; cuando éstos se utilizan mezclados, el producto reaccional contiene simultáneamente compuestos simétricos y asimétricos, es decir, que comportan ó no el mismo número de átomos de cloro en sus núcleos fenilos.

5.

Se tratan estos productos de síntesis por el método clásico para su empleo posterior como dieléctrico; se purifican por destilación simple, arrastre con vapor ó cualquier otro método físico de separación. Se puede recoger el destilado en forma de varias fracciones. Cualquier fracción procedente de los productos iniciales de síntesis entra, por supuesto, también en el plan de la invención.

10.

Desde el punto de vista de su aspecto y propiedades físicas, los productos de síntesis con arreglo a la invención ó las fracciones de los que proceden, en su mayor parte son líquidos que tienen un punto de vertido inferior a 0°C y que no cristalizan; sin embargo, algunos son sólidos a una temperatura relativamente elevada. Tienen características interesantes desde el punto de vista de la ininflamabilidad; cierto número de ellos no tienen punto de ignición. Como se ha señalado anteriormente, su estabilidad térmica es francamente superior a la que poseen los polioropolifenilalcanos conocidos. Finalmente, también se distinguen por su permitividad elevada.

15.

20.

25.

Gracias a este conjunto de propiedades, son buenos dieléctricos que en general se utilizan para todas las aplicaciones de aislamiento de aparatos eléctricos, especialmente en los transformadores ó para impregnación de condensadores. Las mezclas ó fracciones que son líquidas y



- nc cristalizan se pueden emplear solas. Las composiciones sólidas a la temperatura ordinaria ó capaces de cristalizar, se combinan con otros productos ó fracciones de acuerdo con la invención, ó también con líquidos dieléctricos clásicos
5. como polidlorodifenilos, triclorobenceno, ésteres de ácidos orgánicos, etc. de forma que den mezclas finales que sean fluidas y no dejen recristalizar isómeros a ninguna temperatura. Por otra parte, todos los productos que entran en el plan de la invención pueden mezclarse entre si ó con lí-
10. quidos aislantes conocidos. Así se logran composiciones finales cuyas propiedades, como viscosidad y permitividad, pueden regularse a voluntad y adaptarse al empleo concreto que se haya considerado.

Los ejemplos que siguen ilustran el objeto de la

15. invención.

Ejemplo 1

- 1544 g (10,5 moles) de orto-diclorobenceno que contienen 10 g (0,075 moles) de cloruro de aluminio anhidro, se llevan a 85°C. Después se introducen 149 g (1,5 moles) de
20. dicloro-1,1-etano, con agitación durante un período de 3 horas. La reacción es ligeramente exotérmica. El desprendimiento de ácido clorhídrico cesa aproximadamente una hora después de finalizar la introducción del dicloroetano. Entonces se hidroliza el cloruro de aluminio adicionando 30 g de agua.
25. Después se neutraliza la mezcla reaccional manteniéndola a 80°C durante 2 horas en presencia de 30 g de potasa y se filtra. Se recoogen 1580 g de fase orgánica líquida.

A partir de dicha mezcla se destilan, en primer lugar, 1160 g de diclorobenceno en exceso, después bajo 1 mm,



la fracción que pasa entre 170 y 200°C que es de 357 g.

Esta fracción es un líquido limpio que tiene las siguientes características:

densidad: 1,35 a 26°C.

5. viscosidad: 330 est a 22,5°C.

permitividad medida a 100 Khz: 8,18 a 25°C.

punto de vertido : -13°C (siguiendo norma ASTM D 97-66)

10. El análisis cromatográfico revela que la fracción destilada contiene un 98,7 % en peso de isómeros del di-(di-clorofenil)-1,1-etano.

Ejemplo 2

15. Se repite el ensayo del ejemplo 1, pero esta vez a partir de una mezcla del 40 % en moles de monoclorobenceno y 60 % en moles de ortodichlorobenceno. Se utilizan 7,5 moles de clorobencenos por mol de dicloro-1,1-etano. La temperatura de reacción es de 75°C.

Después de la destilación del exceso de clorobencenos, se recoge una fracción que pasa a 3 mm hasta los 270°C, constituida por policloropolifeniletanos.

20. Esta presenta las siguientes características:

densidad : 1,306 a 24°C

viscosidad: 68,4 est a 22,5°C

permitividad medida a 100 Khz : 7,04 a 27°C

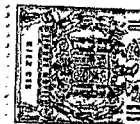
punto de vertido : -28°C (siguiendo norma ASTM D 97-66)

25. punto de inflamación : 204°C (siguiendo norma ASTM D 92-66)

no hay punto de ignición (siguiendo norma ASTM D 92-66)

Ejemplo 3

2646 g (18 moles) de orto-dichlorobenceno y 24 g de cloruro de aluminio, se llevan a 85°C, se introducen 306 g



- (3,6 moles) de cloruro de metileno durante 3 horas, después se desgasifica el medio reaccional mediante una ligera corriente de nitrógeno a la misma temperatura de 85°C. Después de haber recogido de este modo 6,3 moles de ácido clorhídrico,
5. se hidroliza el producto procedente de la reacción con 50 g de agua, se neutraliza con potasa y se destila la capa orgánica. Después de haberse separado el exceso de orto-diclorobenceno, se obtienen 680 g de producto que destila entre 175° y 190°C a una presión de 1 mm de mercurio y
10. que cristaliza.

Ejemplo .4

- Una mezcla de 2352 g (16 moles) de ortodiclorobenceno y 26,7 g de cloruro de aluminio se llevan a 80°C. Entonces se añade de modo regular, durante 150 minutos,
15. una mezcla de 198 g (2 moles) de dicloro-1,1-etano y 225 g (2 moles) de monoclorobenceno. Se mantiene todavía la temperatura a 80°C durante media hora aproximadamente, después se desgasifica durante 1 hora mediante una ligera corriente de nitrógeno. El ácido clorhídrico total desgasificado alcanza
20. 3,96 moles, es decir, el 99% del teórico.

Se hidroliza el catalizador, sometido a agitación con 20 g de agua, después se neutraliza con potasa a 80°C. Se separan los clorobencenos en exceso que pesan 2083 g, después de filtrar y decantar.

25. Se destila el producto bruto restante, obteniéndose 400 g de una fracción que pasa entre 175° y 190°C a 1,5 mm de Hg. Este producto es un líquido amarillo pálido que no cristaliza por encima de -30°C y que posee una permitividad de 7,9 a 20°C.



Es ventajoso adicionar depuradores-fijadores de HCl de tipo conocido, como los compuestos epoxídicos, a los dieléctricos de la invención, particularmente cuando se emplean como fluidos de impregnación de los condensadores.

5.

= . =

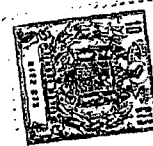
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente francesa nº 10. 74/19 648 del 31 de Mayo de 1974.

15. 1.- Procedimiento para la preparación de dieléctricos líquidos, constituidos total ó parcialmente por productos resultantes de la reacción de Friedel y Crafts entre un dihalogenuro de alquilo y un clorobenceno, ó de fracciones de estos productos, caracterizado porque en su realización se hace reaccionar un dihalogenuro de alquilo por lo menos, elegido entre los dihalógeno-metanos, dihalógeno-1,1-etanos y dihalógeno-1,1-propanos, con monoclorobenceno y tricloro-1,2,3-benceno, simultáneamente, y opcionalmente con 20. orto-diclorobenceno, sólo ó con monoclorobenceno, tricloro-1,2,3-benceno ó con estos dos compuestos.

25. 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma preferente de su realización, se selecciona como dihalogenuro de alquilo, el dicloro-1,1-etano y como clorobenceno, el orto-diclorobenceno, sólo ó mezclado con monoclorobenceno.

3.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque en su realización, los dieléctricos líquidos resultantes están constituidos por com-



posiciones mixtas de los productos resultantes de la reacción ó de fracciones separadas en los mismos.

4.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque eventualmente los citados dieléctricos líquidos formados presentan en su constitución, además, líquidos dieléctricos de tipo conocido.

5.- Procedimiento, de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los citados dieléctricos líquidos resultantes presentan también en su constitución, depuradores-fijadores del HCl de tipo epoxídico.

6.- Procedimiento para la preparación de dieléctricos líquidos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 10 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y acompañadas de los dibujos reglamentarios.

Madrid, a 30 ABR. 1975

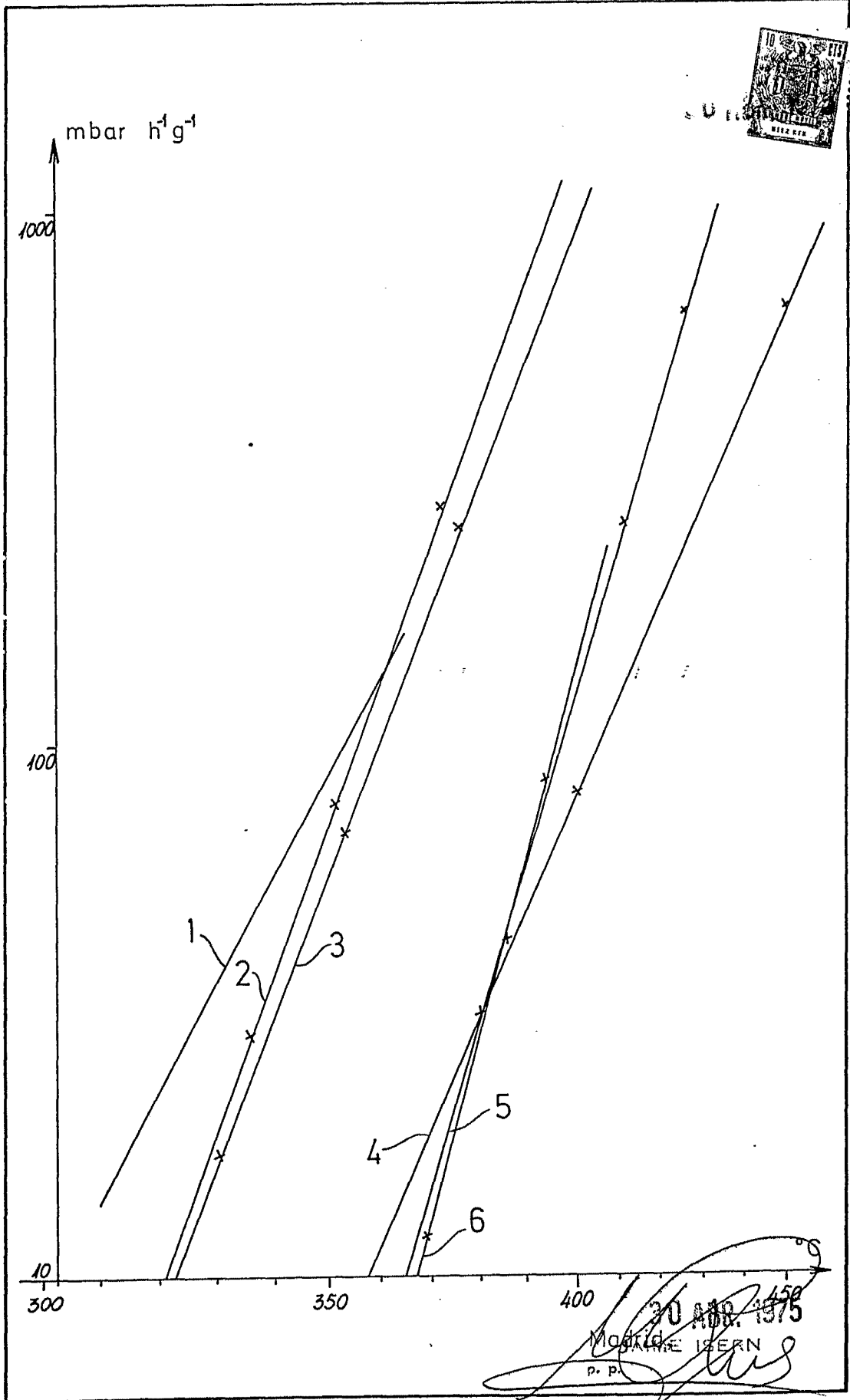
P.A.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: JOSE F. NIETO

mpc.



Firmado: JOSE L. MORA