

ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	- 448.228	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		26.5.76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
582.486 635.524	30.5.75 26.11.75	EE.UU. II

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--------------------------------	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO MEJORADO PARA ACENTUAR LA BIODEGRADABILIDAD DE DIFENIL-METANOS HALOGENADOS"

71 SOLICITANTE (S)
MONSANTO COMPANY (43-21-4280ASP)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
Ralph H. Munch y Quentin E. Thompson

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 62.463)

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la Invención

La presente invención se refiere a dispositivos eléctricos que contienen flúidos dieléctricos fácilmente biodegradables. Más particularmente, la invención se refiere a ciertos compuestos aromáticos clorados que tienen resistencia al fuego y biodegradabilidad superiores, y que son especialmente útiles como flúidos dieléctricos o impregnantes dieléctricos en capacitores y transformadores eléctricos.

Descripción de la Tecnología Anterior

Un flúido dieléctricos moderno debe poseer una combinación singular de características eléctricas y propiedades físicas mientras que disminuye a un mínimo los efectos ambientales adversos. La resistencia al fuego es una propiedad muy deseable con el fin de evitar daños secundarios si la falla del dispositivo eléctrico causa chipas eléctricas o calor excesivo.

Los compuestos aromáticos clorados han sido conocidos por mucho tiempo y preferidos como flúidos dieléctricos para aparatos eléctricos. Los flúidos más familiares en esta clase se conocen como "Askarels". Los flúidos dieléctricos Askarel son resistentes al fuego, tienen una constante dieléctrica relativamente elevada, y son con mu

cho el fluido más ampliamente aceptado para utilizarse actualmente en capacitores y transformadores eléctricos. Los fluidos Askarel son formulaciones constituidas primariamente de bifenilos policlorados que se mezclan a menudo con clorobencenos para dar características de viscosidad particulares.

Sin embargo, se ha descubierto que algunos de los bifenilos policlorados, son resistentes a la degradación natural y, cuando se liberan al ambiente, estos materiales pueden entrar al ciclo de vida y dañar potencialmente la ecología. Aunque los capacitores y transformadores son unidades comúnmente selladas y puede evitarse el escape del fluido dieléctrico (o impregnante) al ambiente en un alto grado, se ha hecho sin embargo deseable proveer un fluido alternativo que no contenga un componente principal que tenga persistencia ambiental.

Hasta ahora, se han descrito compuestos aromáticos halogenados diferentes de los bifenilos policlorados, como fluidos dieléctricos para aparatos eléctricos. La patente de los Estados Unidos No. 2.617.770, expedida el 11 de noviembre de 1952, describe ampliamente "Compuestos halogenados de naftaleno, tolueno, benceno, nitrodifenilo, óxido de difenilo, difenilcetona, difenilmetano, difeniletano, trifenilos y fenilos cuaternarios". Similarmente, la patente de los Estados Unidos No. 2.410.714, expedida el

5 de noviembre de 1946, describe "Benceno clorado, óxido de difenilo clorado, difenilmetano clorado, difenilbenceno clorado, y sus derivados alquílicos".

Independientemente de las descripciones de patente
5 previas anteriormente mencionadas, la aceptación comercial amplia de los compuestos aromáticos halogenados como flúidos dieléctricos ha sido confinada a través de los años a los bifenilos policlorados. Los otros compuestos aromáti-
cos halogenados conocidos que tienen utilidad posible como
10 flúidos dieléctricos nunca lograron significado comercial por una o más razones técnicas o económicas. De tal manera, los esfuerzos recientemente publicados para proveer flúidos dieléctricos alternativos para capacitores y trans-
formadores, en su mayor parte, se han dirigido aparte de
15 los compuestos aromáticos halogenados debido a la persistencia ambiental en que incurren algunos de los bifenilos policlorados.

Es un objeto de la presente invención proveer dispositivos eléctricos que contengan flúidos dieléctricos fá-
cilmente biodegradables. Es un objeto adicional de esta
20 invención proveer capacitores y transformadores eléctricos mejorados, que contengan flúidos dieléctricos resistentes al fuego y aún fácilmente biodegradables. Es aún otro ob-
jeto de la presente invención proveer flúidos dieléctricos
25 resistentes al fuego, fácilmente biodegradables, que ten-

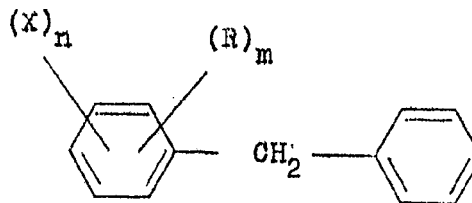
gan propiedades de viscosidad notables para utilizarse en capacitores y transformadores. Otros objetos de esta invención se harán evidentes de la siguiente descripción y las cláusulas.

5

RESUMEN DE LA INVENCION

Se ha descubierto ahora que ciertos difenilmetanos halogenados son flúidos dieléctricos superiores para aparatos eléctricos debido a que combinan las necesarias propiedades eléctricas y físicas con excelente biodegradabilidad y resistencia al fuego. Los flúidos dieléctricos de esta invención comprenden por lo menos un compuesto de difenilmetano halogenado representado por la estructura

15



20 en donde cada grupo X es individualmente cloro, bromo o fluor; n es un número entero de 1 a 4, cada R es individualmente un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono; y m es cero o un número entero de 1 a 3.

25 Sorprendentemente, se encontró que sólo aquellos difenilmetanos halogenados que tienen un grupo fenilo no subs-

tituido, son fácilmente biodegradables. Aquellos difenil
metanos con substituyentes de halógeno sobre ambos grupos
fenilo, o con halógenos sobre un grupo fenilo y alquilo so
bre el otro fenilo se encontró que resisten la degradación
5 microbiana. Este resultado fue inesperado y las razones
de ello no se comprenden aún totalmente. Los difenilmeta
nos halogenados descritos en la presente, es decir, aque
llos que tienen un anillo de fenilo no substituido, son
particularmente útiles como impregnantes para capacitores
10 y como flúidos dieléctricos para transformadores. En ta
les aplicaciones, se ha encontrado deseable emplear cier
tos aditivos tales como estabilizadores, v.gr. estabiliza
dores de epóxido. Los flúidos son también útiles en ca
bles de transmisión de fuerza, rectificadores, electroima
15 nes, ruptores de circuito y similares.

Los capacitores eléctricos que contienen los difenil
metanos halogenados de esta invención pueden construirse
e impregnarse de conformidad con procedimientos normales.
Tales capacitores están caracterizados por un bajo factor
20 de disipación, alta constante dieléctrica, buen funciona
miento a baja temperatura, resistencia al fuego y excelen
te biodegradabilidad del impregnante mismo.

DESCRIPCION DEL DIBUJO

25 La figura 1 es una vista en perspectiva de un capaci

tor devanado en circunvoluciones, parcialmente desenrollado, en donde puede modalizarse la presente invención.

La figura 2 es una vista en perspectiva de un capacitor totalmente ensamblado que contiene la sección de capacitancia devanada en circunvoluciones, del tipo mostrado en la figura 1, junto con un impregnante líquido dieléctrico.

DESCRIPCION DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

Los difenilmetanos halogenados de esta invención están caracterizados por un sustituyente de halógeno en un anillo aromático solamente. Aunque es permisible un sustituyente alquilico en la molécula, debe ocurrir en el mismo anillo en el cual se realiza la sustitución con halógeno. El otro anillo de fenilo debe estar no sustituido. Aunque no debe interpretarse en un sentido limitativo, los compuestos ilustrativos que tienen la biodegradabilidad deseada acoplada con resistencia al fuego y buenas propiedades eléctricas y físicas, son o-clorodifenilmetano; p-clorodifenilmetano; 3,4-diclorodifenilmetano; 2,4-diclorodifenilmetano; una mezcla de los isómeros 2,4 y 3,4- del diclorodifenilmetano; y una mezcla de los isómeros 2,4,5 y 2,5,6 del triclorodifenilmetano. El cloro es el halógeno preferido debido a su menor costo en comparación con el bromo o flúor. Los difenilmetanos tetrahalogenados que tienen

todos los halógenos dentro de un anillo aromático quedan también dentro del alcance de la presente. Pueden estar presentes hasta tres grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, iguales o diferentes, en el anillo halogenado.

5 Son difenilmetanos halogenados, alquilo-substituidos, ilustrativos, o-clorotolilfenilmetano y p-clorotolilfenilmetano.

Los dispositivos capacitores que emplean la presente invención pueden tener la estructura y configuración generales ilustradas en la figura 1, que es un capacitor 10 devanado en circunvoluciones, que comprende hojas de electrodo o armaduras separadas 11 y 12 y separadores dieléctricos intermedios 13 y 14. Los conectores terminales 15 y 16 tienen superficies agrandadas (no mostradas) en contacto con hojas de electrodo 11 y 12. Las hojas de electrodo 11 y 12 pueden comprender uno o más de un número de materiales diferentes, generalmente metálicos, y que incluyen por ejemplo aluminio, cobre, y acero inoxidable. Los separadores dieléctricos 13 y 14 comprenden generalmente 20 papel y/o película polimérica. De tal manera, el separador dieléctrico 13 y las hojas metálicas de electrodo 11 y 12, tomadas en conjunto, comprenden una estructura de elemento capacitor. Los materiales separadores dieléctricos, y los huecos dentro y entre los materiales y 25 las hojas de electrodo se impregnan con un fluido dieléct-

trico.

Haciendo referencia continua a la figura 1 del dibujo, los separadores dieléctricos 13 y 14 pueden comprender un material poroso, flexible, sólido, tal como papel de celulosa altamente refinada, o un material de película polimérica substancialmente no poroso tal como una poliolefina, o una combinación de papel y película polimérica. En una modalidad preferida, el material de papel es preferiblemente dos o más hojas de papel Kraft para capacitores, que tienen un espesor de hoja individual no mayor que aproximadamente 25,4 micras y preferiblemente de aproximadamente 7,6 micras, y un espesor combinado total adecuado para el voltaje de diseño del capacitor. Dicho papel tiene una resistencia dieléctrica que es relativamente buena en comparación con otros dieléctricos y tiene una constante dieléctrica relativamente elevada. El material polimérico es preferiblemente película de polipropileno biaxialmente orientada, aunque otros miembros de la familia poliolefínica, particularmente polietileno y 4-metilpenteno-1 han encontrado cierto uso en aplicaciones en capacitores. Otros materiales poliméricos útiles incluyen poliésteres, policarbonatos, fluoruro de polivinilideno, y polisulfona. Aunque puede utilizarse ya sea papel o película polimérica solos, a menudo se emplean combinaciones de ambos. El papel se coloca adyacente a la película polimérica para funcionar

como una mecha para pasar el impregnante líquido dieléctrico al área coextensiva con el área de contacto entre el papel poroso y el material polimérico substancialmente no poroso.

5 Haciendo ahora referencia a la figura 2, se muestra una unidad de capacitor ensamblado 18 en donde se aloja un capacitor devanado en circunvoluciones, del tipo ilustrado en la figura 1. La unidad ensamblada incluye un recipiente 19, una cubierta herméticamente sellada 20 que incluye una pequeña perforación 21 de llenado con fluido dieléctrico, y un par de terminales 22 y 23 que se proyectan a través de la cubierta 20 y aisladas de la misma. Las terminales 22 y 23 se conectan dentro del recipiente 19 a los conectores de terminal 15 y 16 mostrados en la figura 1. Aunque no se ilustran, la unidad 18 mostrada en la figura 2 incluye además la composición de fluido dieléctrico que ocupa el espacio restante en el recipiente 19, no ocupado por el elemento capacitor y que impregna también los separadores dieléctricos 13 y 14.

20 La impregnación del capacitor se logra con procedimientos convencionales. Por ejemplo, en un método de impregnación general, las unidades capacitoras alojadas en ensambles tales como el capacitor 18 de la figura 2, se secan bajo vacío para eliminar la humedad residual. La temperatura de secado variará dependiendo de la longitud del

25

ciclo de secado pero varía usualmente de aproximadamente 60° a 150°C. Con una temperatura demasiado baja, el período de secado es excesivamente prolongado mientras que una temperatura demasiado elevada puede causar descomposi
5 ción del papel o encogimiento de la película polimérica utilizada como separador dieléctrico. El agujero 21 permite que la humedad y los gases se ventilen del interior del recipiente 19 durante el procedimiento de secado.

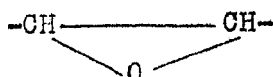
El líquido dieléctrico impregnante es admitido al en
10 samble de capacitor a través de la perforación 21, preferiblemente mientras el ensamble de secado está aún bajo vacío en un alojamiento evacuado, adecuado. El elemento capacitor dentro del recipiente debe sumergirse en el líquido impregnante y usualmente se introduce una cantidad
15 suficiente de líquido impregnante para inundar completamente el recipiente y desplazar todo el aire en el mismo. La presión del alojamiento se eleva después a la presión atmosférica y se deja que el ensamble repose o se empape durante un número de horas para penetración concienzuda
20 del impregnante líquido. Después de la impregnación, la unidad capacitora puede sellarse aplicando una cantidad de soldadura adecuada al agujero 21, o por otros medios selladores. El ensamble capacitor puede posteriormente someterse a temperatura elevada para incrementar la presión
25 dentro del ensamble de capacitor y ayudar al procedimiento

de impregnación. El calor y la presión pueden mejorar la impregnabilidad cambiando la humectabilidad relativa, la viscosidad y la solubilidad de los materiales. Además, la expansión y la contracción de los componentes individuales del sistema, que pueden ser el resultado de calor y presión, pueden actuar como una fuerza impulsora para inducir la emigración del líquido a los intersticios del material separador dieléctrico.

Además de la presencia de uno o más compuestos de difenilmetano halogenado, los flúidos dieléctricos de esta invención pueden contener cantidades menores de otros numerosos componentes. En particular, es a menudo deseable incluir un componente para actuar como estabilizador en el sistema dieléctrico impregnado. La presencia de un estabilizador se pretende que neutralice ciertos contaminantes ionizables o materiales extraños que pueden estar presentes o que pueden formarse en el sistema. Tales contaminantes pueden incluir catalizador residual o activadores de catalizador que permanecen de las reacciones de formación de la resina. Los contaminantes pueden incluir también productos de degradación causados por reacciones químicas ambientales o inducidas por el voltaje, en el sistema. En ciertos casos, el estabilizador puede actuar como un barredor para cualquier ácido clorhídrico desprendido del líquido dieléctrico como resultado, por ejemplo, de las condicio

nes de formación de arco durante la operación. Estos con-
taminantes y productos extraños indeseables tienen un efec-
to adverso sobre el factor de disipación o factor de poten-
cia del sistema dieléctrico impregnado, y se ha encontrado
5 que los agentes estabilizadores son altamente efectivos pa-
ra mantener un factor de potencia bajo en los sistemas die-
léctricos impregnados.

El agente de estabilización particular depende en par-
te de que el dispositivo eléctrico, por ejemplo, el capaci-
10 tor, se emplee en un servicio de corriente alterna, (C.A.)
o de corriente directa (C.D.). La antraquinona ha exhibi-
do resultados superiores para servicio bajo corriente di-
recta. Los agentes de estabilización particularmente pre-
feridos para aplicaciones de C.A. son epóxidos caracteriza-
15 dos generalmente por el grupo



20 ejemplos de los cuales son éteres glicidílicos y derivados
de óxido de etileno. Otros ejemplos son 1-etoxietil-3,4-
epoxiciclohexano, 3,4-epoxiciclohexano-carboxilato de 3,4-
epoxiciclohexilmetilo, 3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxi-
lato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo, y similares. Es-
25 tos estabilizadores se emplean preferiblemente en las compo

siciones flúidas dieléctricas de esta invención en cantidades en la escala general de 0,001 a aproximadamente 8% en peso, y muy preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 3% en peso.

5 Los ejemplos siguientes ilustran la superioridad del aparato eléctrico que contiene flúidos dieléctricos de la presente invención, en donde todas las partes y porcentajes se expresan en peso a menos que se especifique otra cosa.

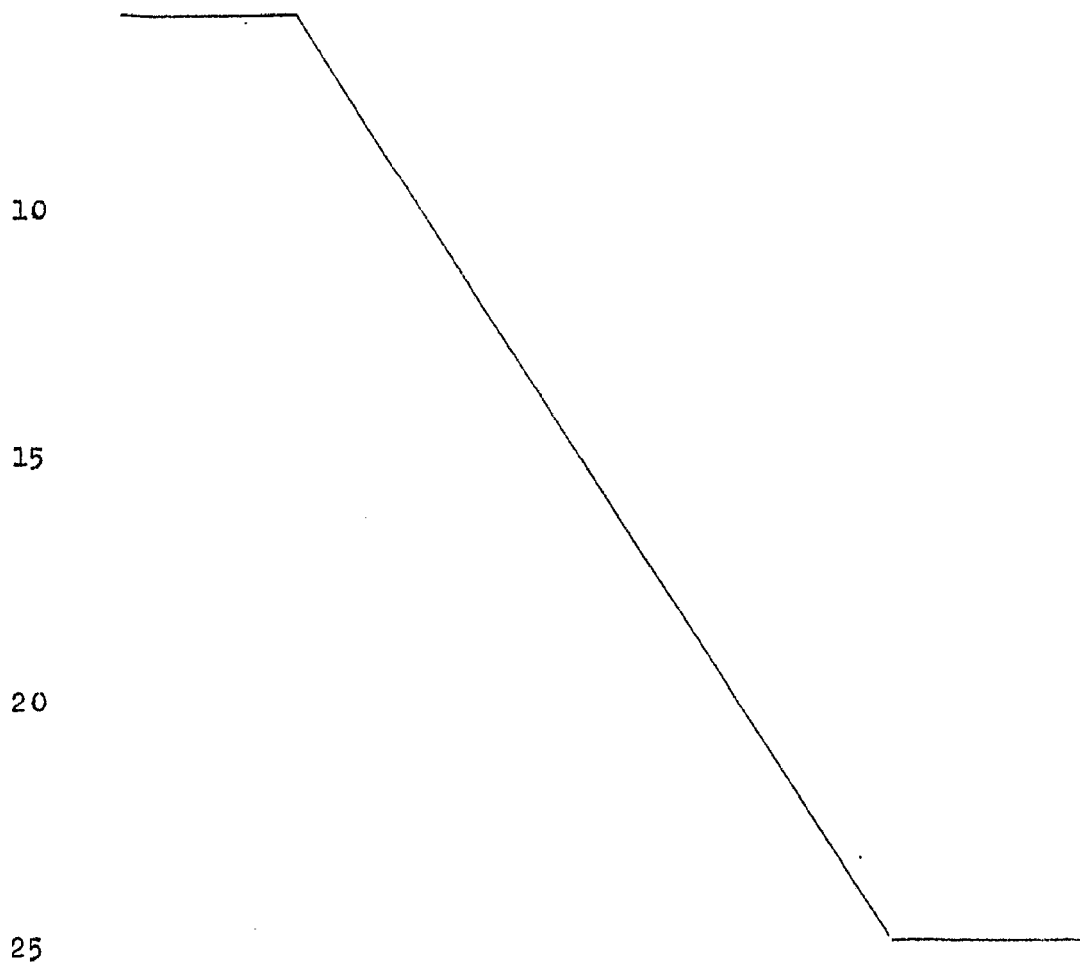
10

EJEMPLO 1

Se construyeron numerosos capacitores eléctricos del tipo ilustrado en las figuras 1 y 2 del dibujo, de hojas de aluminio y separadores de papel, y se impregnaron de conformidad con la descripción anterior, con una composición flúida dieléctrica que comprende 99,7% de 3,4-dicloro difenilmetano y 0,3% de 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo. Un grupo de ocho de estos capacitores, designados "Capacitores de prueba" se sometieron a pruebas de servicio y duración en un ambiente de laboratorio. Los resultados de estas pruebas se compararon con aquellos obtenidos con un grupo similar de capacitores idénticos, impregnados de manera similar con un bifenilo policlorado de calidad eléctrica que contiene aproximada-

15
20
25

mente 42% de cloro, designados como "Capacitores de Control". El impregnante para los capacitores de control contuvo 0,3% de 3,4-epoxidiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo. Los resultados de prueba se presentan en el cuadro I siguiente.



CUADRO

DATOS DE LA PRUEBA
CAPACITORES AISLA

Condiciones de prueba de duración	Temperatura, °C	22°	70°	70°
Voltaje	600	870	900	
Tiempo, horas	0	744	168	
Capacitores de prueba - 8 unidades -	Factor de disipación	0,00322	0,00323	0,00321
	Capacitancia, Microfarads	2,079	2,014	2,013
	No. de fallas	0	0	0
Capacitores de control - 8 unidades -	Factor de disipación	0,00310	0,00304	0,00326
	Capacitancia, Microfarads	1,938	1,869	1,868
	No. de fallas	0	0	0

DE DURACION
MIS CON PAPEL*

	70°	70°	70°	70°	70°	80°	90°	100°
	930	960	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	168	168	168	168	163	195	163	168
	0,00324	0,00324	0,00332	0,00332	0,00332	0,00332	0,00339	0,00367
	2,012	2,012	2,011	2,001	2,001	2,001	1,991	1,995
	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,00303	0,00304	0,00307	0,00330	0,00330	0,00330	0,00338	0,00417
	1,867	1,867	1,867	1,855	1,855	1,845	1,845	1,826
	0	0	0	0	0	0	0	7

* Dos hojas de papel Kraft de 16,8 micras.

		<u>CUADRO</u>			<u>DE DUR.</u>
		<u>DATOS DE LA PRUEBA</u>			<u>DE DUR.</u>
		<u>CAPACITORES AISLA</u>			<u>DOS CON</u>
Condiciones de prueba de duración	Temperatura, °C	22°	70°	70°	7
	Voltaje	600	870	900	93
	Tiempo, horas	0	744	168	16
Capacitores de prueba - 8 unidades -	Factor de disipación	0,00322	0,00323	0,00321	0,00
	Capacitancia, Microfarads	2,079	2,014	2,013	2,01
	No. de fallas	0	0	0	0
Capacitores de control - 8 unidades -	Factor de disipación	0,00310	0,00304	0,00326	0,00
	Capacitancia, Microfarads	1,938	1,869	1,868	1,86
	No. de fallas	0	0	0	0

* Dos hojas de papel Kraft de 16,8 micras.

ADRC
RUEB
ISLA

A DE DURACION
DOS CON PAPEL^{SE}

	70 ^o	70 ^o	70 ^o	80 ^o	90 ^o	100 ^o
	930	960	1.000	1.000	1.000	1.000
	168	168	168	195	163	168
21	0,00324	0,00324	0,00332	0,00332	0,00339	0,00367
	2,012	2,012	2,011	2,001	1,991	1,995
	0	0	0	0	0	0
6	0,00303	0,00304	0,00307	0,00330	0,00338	0,00417
	1,867	1,867	1,867	1,855	1,845	1,826
	0	0	0	0	0	7

**POOR
QUALITY**

Los datos del Cuadro I ilustran el excelente funcionamiento eléctrico y la seguridad de los capacitores impregnados con una composición fluida dieléctrica de esta invención en comparación con capacitores similares de la tecnología anterior. En particular, el cuadro I muestra que no hubo fallas de los capacitores de prueba aunque se sometieron a las condiciones de prueba extremas de 100°C y 1.000 volts. Los capacitores de control, por otra parte, aunque sobrevivieron hasta las condiciones de prueba finales, sufrieron de un 87% de falla a estas condiciones. Es decir, 7 de los 8 capacitores en el grupo de control fallaron mientras que los capacitores de prueba fueron todos aún operables.

Los difenilmetanos halogenados de esta invención, es decir, aquellos que tienen sustitución con halógeno (y sustitución con alquilo opcional) en sólo un anillo de fenilo, son útiles como el fluido dieléctrico para los transformadores eléctricos para propósitos de enfriamiento y aislamiento. Estos compuestos tienen ventaja sobre los dieléctricos de aceite mineral debido a la resistencia al fuego. Las ventajas adicionales de la excelente biodegradabilidad y notables propiedades de viscosidad hacen de estos difenilmetanos halogenados, atractivos en aplicaciones en transformadores.

Un transformador eléctrico típico en el cual puede

módalizarse la presente invención se ilustra en la patente de los Estados Unidos No. 3.362.908, expedida el 9 de enero de 1968. Ventajosamente, puede emplearse un estabilizador de epóxido junto con el difenilmetano halogenado para servicio en transformadores.

Aunque los difenilmetanos halogenados fueron descritos hace mucho tiempo en términos amplios en la literatura como flúidos dieléctricos o de aislamiento para aparatos eléctricos, se encuentra poca, si es que se encuentra alguna, evidencia de su aplicación o aceptación industrial. Los bifenilos policlorados asumieron a través de los años el papel dominante para compuestos aromáticos halogenados que tienen la resistencia al fuego acoplada con las propiedades eléctricas notables. De tal manera, no se logró ninguna comprensión en la tecnología del bueno o malo potencial industrial de los difenilmetanos halogenados debido a que estaban totalmente eclipsados por la aceptación extendida de los bifenilos policlorados. Por descubrimiento de los problemas de biodegradabilidad asociados con algunos de los bifenilos policlorados, aquellos expertos en la tecnología de los flúidos dieléctricos buscaron inmediatamente flúidos alternativos diferentes de aquellos de la familia de los compuestos aromáticos halogenados.

Independientemente de esta atmósfera descorazonadora, se ha descubierto sorprendentemente que los difenilmetanos

halogenados pueden ser flúidos dieléctricos superiores para utilizarse en un aparato eléctrico, dependiendo de que la sustitución con halógeno (y sustitución opcional con alquilo) ocurra en uno o en ambos anillos de fenilo. Este descubrimiento fue totalmente inesperado y no fue predecible de las enseñanzas de la tecnología anterior. Por ejemplo, era totalmente impredecible que una mezcla de 2,4 y 3,4-diclorodifenilmetano fuera altamente biodegradable mientras que una mezcla de 2,4'- y 4,4'-diclorodifenilmetano fuera altamente resistente a la biodegradación.

La biodegradabilidad ha sido establecida como un factor clave para determinar la persistencia ambiental de los compuestos orgánicos o mezclas de los mismos. La biodegradabilidad es la susceptibilidad de un compuesto a la degradación por una población bacteriana mixta en presencia de una fuente de energía natural, v.gr, agua de desperdicio.

Para ilustrar la diferencia dramática en la biodegradabilidad entre una sustitución en un solo anillo y en un anillo doble en los compuestos de difenilmetano halogenados, la prueba de biodegradabilidad se condujo sobre una serie de tales compuestos. La prueba de biodegradabilidad se realizó utilizando una prueba de lodo activado semicontinua que fue controlada en su patrón después de los métodos de prueba para agentes tensioactivos establecidos por el Subcommittee on Biodegradation Test Methods of the Soap

and Detergent Association [Jour, Amer. Oil Chemist Soc.,
42, 986 (1965)].

5 En la prueba semicontinua en lodo activado, la biodegradabilidad se mide utilizando un lodo activado de una planta de tratamiento de aguas de albañal como fuente de microorganismos. Se alimenta un nivel dado del compuesto de prueba y una agua de albañal sintética como una fuente de energía sobre una base periódica, al lodo activado contenido en una cámara de aeración agitada. La aeración del licor mezclado (lodo activado y licor) se realiza durante 10 "n-1" horas de un ciclo de "n" horas. Los tiempos de ciclo empleados generalmente son 24, 48 o 72 horas. Se toman muestras representativas del licor mezclado, poco después de la alimentación y cerca del final del período de aeración, para determinar el régimen de desaparición del compuesto de prueba durante el ciclo. El ciclo se repite por 15 tanto tiempo como sea necesario, para obtener datos de régimen de biodegradación consistentes. La prueba semicontinua con lodo activado simula una instalación secundaria de tratamiento de aguas de albañal. El ejemplo 2 siguiente describe detalles de las pruebas de biodegradabilidad 20 conducidas sobre difenilmetanos halogenados que tienen substitución en un solo anillo y substitución en dos anillos, respectivamente.

25

EJEMPLO 2

Un lodo activado obtenido de una planta de tratamiento típica del Distrito de Alcantarillado Metropolitano de St. Louis, Missouri fue utilizado en este ejemplo. El licor mezclado tal como se obtiene de la planta de tratamiento de aguas de albañal se filtró a través de un tamiz de acero inoxidable de 20 mallas para separar cualquier materia extraña en forma de partículas. Después del ajuste con agua de llave a un contenido de sólidos suspendidos de 2.500 mg/litro, se cargaron 1.500 ml del licor mezclado en una cámara de aeración. La cámara de aeración se conectó después a una fuente de aire comprimido y la mezcla se aereó a un régimen de flujo de 0,028 m³/hora. Durante la aeración, se suministró también agitación del licor mezclado utilizando un agitador magnético. El compuesto que va a probarse ya sea en la forma de un etanol absoluto o de una solución acuosa, y 10 ml de un agua de albañal sintética utilizada como una fuente de energía para los microorganismos del lodo, se alimentó a la cámara al principio de cada ciclo. Para materiales que tienen un régimen de desaparición apreciable, se empleó un ciclo de 24 horas junto con un ciclo de 72 horas en fines de semana. Para los materiales más refractarios, se empleó un ciclo básico de 48 horas. Al final del período de aeración o ciclo de aeración, el lodo se dejó asentar y se separó un litro de lí-

quido sobrenadante. La unidad se realimentó, el volumen de licor mezclado se ajustó a 1.500 ml con agua de la llave, y se repitió el ciclo de aeración. Se tomaron muestras del licor mezclado (v.gr, 20 ml) a través de una espita o llave de miembro lateral con cilindros graduados de 25 ml, una hora después de la alimentación y al final del ciclo de aeración, y se analizó para el compuesto o los compuestos de interés.

La velocidad de alimentación inicial para los difenilmetaños clorados fue de 1 mg por ciclo de 24 horas. El régimen fue incrementado a 3 mg la segunda semana y a 5 mg la tercera semana. El nivel se mantuvo después en 5 mg hasta que se obtuvieron datos de régimen de desaparición consistentes. Para aquellos difenilmetaños clorados que se degradaron rápidamente al nivel de 5 mg, el régimen de alimentación se incrementó subsecuentemente a 20 mg y se obtuvieron datos adicionales.

La frase "régimen de desaparición" según se utiliza en la presente, es sinónimo de régimen de biodegradación o biodegradabilidad. Los procedimientos de muestreo y analíticos empleados en las determinaciones del régimen de biodegradación fueron como sigue. Se extrajeron muestras de 50 ml de los licores mezclados, después de la alimentación, y al final del ciclo de aeración. La cantidad de difenilmetano clorado en los extractos concentrados se

determinó utilizando cromatografía en gas por ionización a las llamas. De los datos analíticos, se calculó el porcentaje de biodegradación mediante la ecuación:

5 % de biodegradación = $\frac{C_0 - C_n}{C_0} \times 100$

en donde C_0 = Miligramos del material de prueba en la unidad al principio del ciclo de aeración después de alimentar el material de prueba.

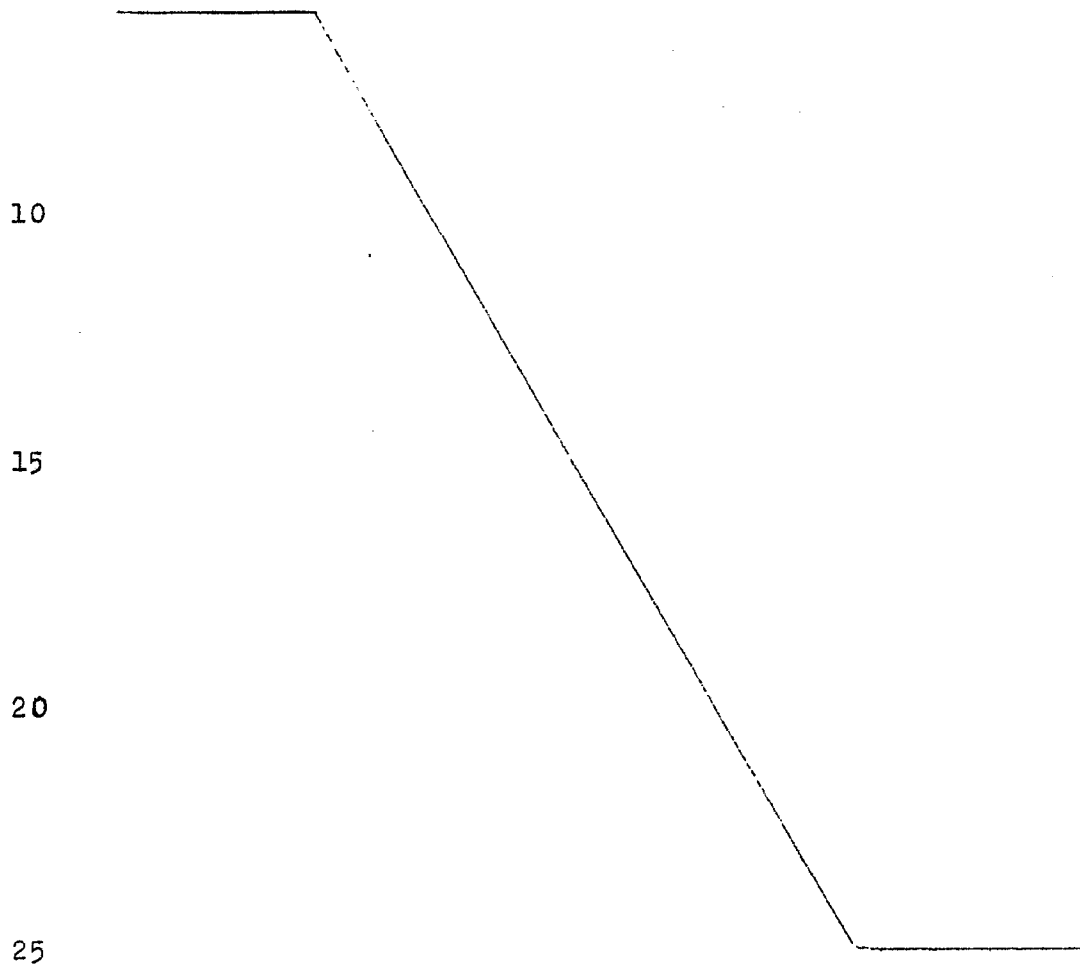
10 C_n = Miligramos del material de prueba en la unidad al final del ciclo de aeración.

Los datos de biodegradación para 15 compuestos de difenilmetano halogenado del ejemplo 2 se presentan en el Cuadro II siguiente. Puede observarse que aquellos difenilmetanos halogenados que tienen un anillo de fenilo no sustituido son altamente biodegradables, es decir, compuestos de 1 a 8. En contraste, los compuestos 9 a 15 que tienen substitución con halógeno o alquilo en ambos anillos de fenilo son resistentes a la biodegradación.

Sorprendentemente, no parece ser la mera presencia del halógeno en el segundo grupo de fenilo la que inhibe la biodegradación. Un solo grupo alquilo puede causar el mismo efecto.

25 Veánse compuestos 14 y 15 que son, respectivamente,

o-clorobenciletilbenceno y p-clorobenciletilbenceno. La presencia de un grupo etilo en el segundo anillo ha inhibido la biodegradación comparado, por ejemplo, con los compuestos 7 y 8 en donde el halógeno y el alquilo están en un anillo, el segundo anillo estando no substituido.



CUADRO II

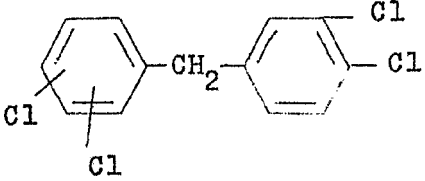
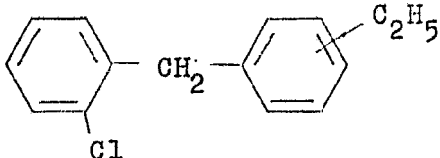
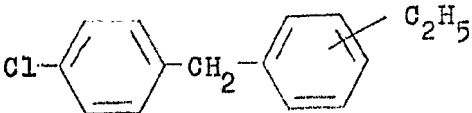
BIODEGRADACION DE LOS DIPENILMETANOS HALOGENADOS

Compuesto No.	Estructura del Compuesto	% de Biodegradación a un régimen de alimentación (mg/24 horas) de:	
		5 mg	20 mg
1		> 97	> 99
2		> 97	> 99
3		> 97	> 99
4		> 97	92 ± 3
5		> 97	> 99
6		> 99	-
7		> 98	98

CUADRO II (Continuación)

Compuesto No.	Estructura del Compuesto	% de Biodegradación a un régimen de alimentación (mg/24 horas) de:	
		5 mg	20 mg
8		>98	98
9		10 ± 10	-
10		8 ± 6	-
11		6 ± 11	-
12		1 ± 10	-

CUADRO II (Continuación)

Compuesto No.	Estructura del Compuesto	% de Biodegradación a un régimen de alimentación (mg/24 horas) de:	
		5 mg	20 mg
13		8 ± 6	-
14		24 ± 8	-
15		22 ± 7	-

En el curso de la presente invención se descubrió ul-
teriormente que la buena biodegradabilidad no está asocia-
da necesariamente con un anillo de fenilo no substituido
en un compuesto diarílico. Por ejemplo, el sulfuro de pen-
5 taclorodifenilo, identificado aquí como compuesto No. 17
y que tiene substitución con cloro en ambos anillo de feni-
lo, se encontró que resiste la biodegradación pero esto só-
lo no fue considerado sorprendente. Otro sulfuro difenili-
co, sin embargo, que fue el sulfuro de 2,4,5-triclorodife-
10 nilo que tiene substitución en un solo anillo, e identifi-
cado aquí como compuesto No. 18, se encontró que fue igual-
mente resistente a la biodegradación que el compuesto 17.

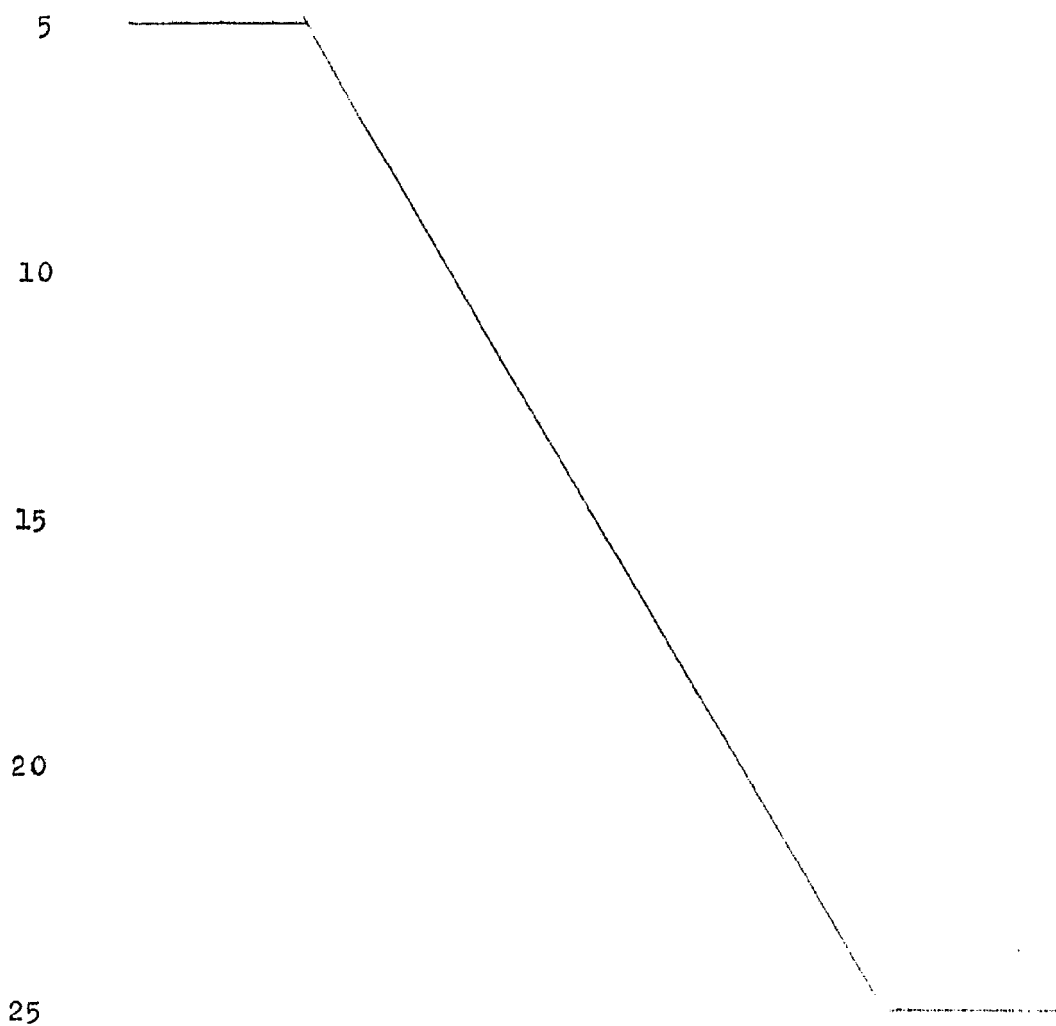
Se descubrió ulteriormente que la substitución con
halógeno sobre un grupo fenilo en un compuesto monoaríli-
15 co no hace automáticamente a ese grupo altamente resisten-
te a la biodegradación. Por ejemplo, dos compuestos de
diclorobenceno diferentes, identificados aquí como compues-
tos 21 y 22 respectivamente, exhibieron excelente biodegra-
dabilidad.

20

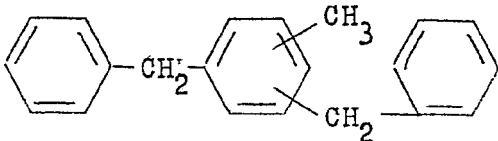
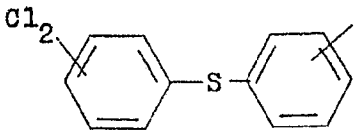
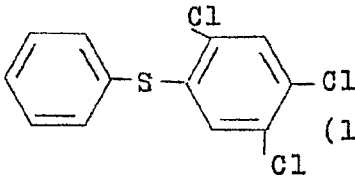
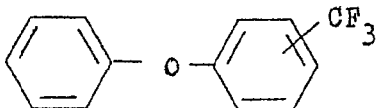
EJEMPLO 3

Para ilustrar lo impredecible del régimen de biodegra-
dación entre varias estructuras aromáticas que tienen de
1 a 3 anillos aromáticos y configuraciones de substitución
25 diferentes, se probaron 7 compuestos diferentes de los di-

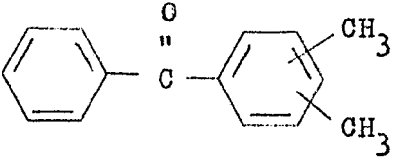
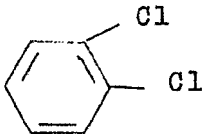
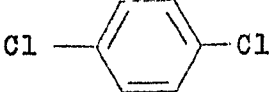
fenilmetanos halogenados, de conformidad con el procedimiento del ejemplo 2. Estos compuestos se identifican como compuestos 16 a 22 y sus resultados de biodegradación se establecen en el cuadro III siguiente.



CUADRO III
BIODEGRADACION DE VARIAS ESTRUCTURAS AROMATICAS

<u>Compuesto</u> <u>No.</u>	<u>Estructura del Compuesto</u>	<u>% de Biodegradación a un</u> <u>régimen de alimentación</u> <u>(mg/24 horas) de:</u>	
		<u>5 mg</u>	<u>20 mg</u>
16	 <chem>Cc1cc(Cc2ccccc2)cc(Cc3ccccc3)c1</chem>	48 ± 10	-
17	 <chem>Clc1cc(Cl)cc(Sc2ccc(Cl)cc2)c1</chem> (1 mg/24 hr.)	11 ± 18	-
18	 <chem>Clc1cc(Cl)c(Sc2ccccc2)cc1Cl</chem> (1 mg/24 hr.)	7 ± 11	-
19	 <chem>Cc1cc(OCc2ccccc2)cc(C(F)(F)F)c1</chem>	68 ± 15	35 ± 2

CUADRO III (continuación)

<u>Compuesto</u> <u>No.</u>	<u>Estructura del Compuesto</u>	<u>% de Biodegradación a un</u> <u>régimen de alimentación</u> <u>(mg/24 horas) de:</u>	
		<u>5 mg</u>	<u>20 mg</u>
20		85 ± 9	-
21		>95	-
22		>97	-

Las notables propiedades eléctricas y de biodegradación de los difenilmetanos halogenados substituidos en un solo anillo, de esta invención, son evidentes en los cuadros I y II respectivamente. El cuadro IV siguiente presenta datos de inflamabilidad sobre varios compuestos dentro de la presente invención en comparación con un bifenilo policlorado de calidad eléctrica que contiene aproximadamente 42% de cloro, designado como "Control". Puede verse que algunos de los difenilmetanos halogenados de esta invención tienen un mayor punto de vaporización que el control.

CUADRO IV
PROPIEDADES DE INFLAMABILIDAD

Compuesto No.	Punto de va- porización (°C)	Punto de en- cendido (°C)	A.I.T. (°C)
1	149	193	546
3	171-185	332	559
4	185	260	581
6	213	349	597
Control	180	Ninguno	-

Debe comprenderse que las composiciones de fluido

dieléctrico de difenilmetano halogenado de esta invención pueden incorporar ciertos compuestos además de los estabilizadores anteriormente mencionados en mezcla con los mismos. Por ejemplo, con el fin de lograr una constante dieléctrica deseada, particular, o alguna otra propiedad deseada puede ser conveniente añadir una cantidad menor de una diarilsulfona, un alquilbenceno, un alquilnaftaleno, un alquilbifenilo, alquilpolifenilo, éter arílico de alquilo, diarilalcano, un éter diarílico, un éster de un ácido carboxílico, etc. De tal manera, los ejemplos y cuadros precedentes sirven para ilustrar modalidades preferidas de la presente invención, pero la invención no va a ser limitada a los compuestos, composiciones, aparatos eléctricos o capacitores definidos en estos ejemplos.

Debido a sus propiedades físicas y resistencia al fuego notables acopladas con excelente biodegradabilidad, los difenilmetanos halogenados de esta invención son útiles y valiosos en numerosas aplicaciones no eléctricas. Por ejemplo, las excelentes propiedades de estabilidad y viscosidad de estos difenilmetanos halogenados los hace valiosos y útiles como flúidos hidráulicos resistentes al fuego y como flúido de transmisión de calor.

Además, hay ciertas aplicaciones de plastificadores en donde son deseables las propiedades retardadoras del fuego. Estos difenilmetanos halogenados fácilmente biode

gradables podrían ser empleados por lo tanto ya sea como plastificadores primarios o como aditivos para plastificadores.

5 Las características de resistencia al fuego de estos difenilmetanos halogenados no son importantes en todos los casos. Por ejemplo, estos compuestos son útiles como solventes de colorantes para sistemas de registro sensibles a la presión en donde debe disolverse una substancia cromogénica dentro de una microcápsula. La buena biodegradabilidad es esencial en tales aplicaciones.

10 Los difenilmetanos halogenados substituidos en un solo anillo, de esta invención, pueden prepararse de conformidad con procedimientos publicados bien conocidos por aquellos expertos en la tecnología. Por ejemplo, un compuesto de difenilmetano clorado, deseado, puede prepararse mediante la reacción de benceno con el correspondiente cloruro de bencilo clorado.

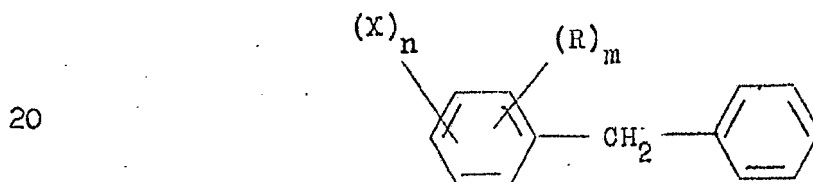
20

25

- REIVINDICACIONES -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presenten para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1a.-Un método mejorado para acentuar la biodegradabilidad de difenilmetanos halogenados en el uso de ciertos de dichos difenilmetanos halogenados que tienen sustitución opcional con alquilo como fluidos dieléctricos, fluidos de transferencia de calor, fluidos hidráulicos, plastificantes o disolventes de colorantes, en el que la mejora comprende prohibir cualquier sustitución en un anillo de fenilo para obtener así difenilmetanos halogenados representados por la estructura.



25 en donde cada X es individualmente cloro, bromo o fluor; n es un número entero de 1 a 4; cada R es individualmente un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono; y

m es cero o un número entero de 1 a 3.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que cada X es cloro y m es cero.

5

3ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en el que n es 2.

4ª.- Un método según la reivindicación 3ª, en el que el difenilmetano halogenado es 3,4-diclorodifenilmetano.

10

5ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en el que el difenilmetano halogenado es 2,4,5-triclorodifenilmetano.

6ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en el que el difenilmetano halogenado es 2,5,6-triclorodifenilmetano.

15

7ª.- Un método mejorado para acentuar la biodegradabilidad de difenilmetanos halogenados.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

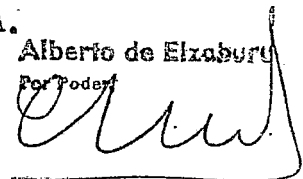
20

Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16. III. 1977

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes



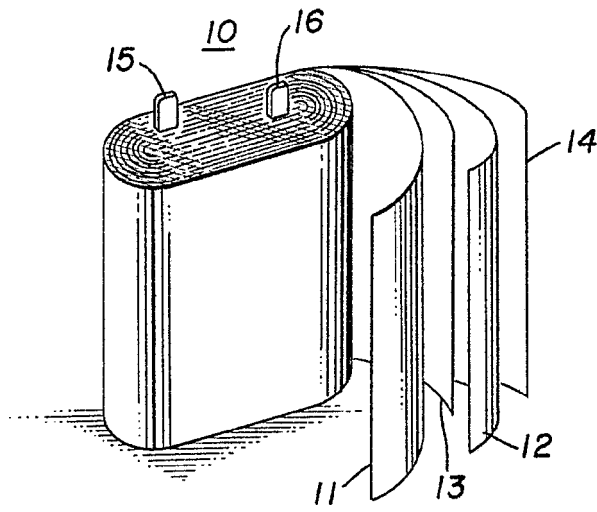


FIG. 1.

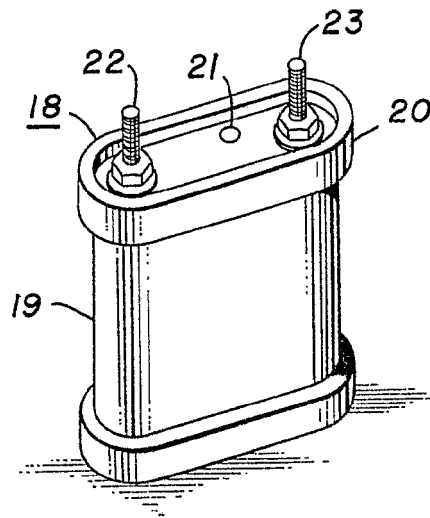


FIG. 2.

Alberic G. ...
For Food