(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 422 986 A1**

(12) # DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **90402722.4**

(22) Date de dépôt: **02.10.90**

(51) Int. Cl.5: **C10M 105/52**, C07C 17/26, H01B 3/22, //C10N40:16, C10N70:00

(30) Priorité: **13.10.89 FR 8913451**

(43) Date de publication de la demande: **17.04.91 Bulletin 91/16**

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

(71) Demandeur: **ATOCHEM**
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10
F-92800 Puteaux(FR)

(72) Inventeur: **Commandeur, Raymond**
Le Rocher, Avenue de Vénaria
F-38220 Vizille(FR)
Inventeur: **Berger, Noelle**
Frênes 4, Charrière Blanche
F-69130 Ecully(FR)
Inventeur: **Jay, Pierre**
89, Rocade des Monts d'Or
F-69370 Saint Didier au Mont d'or(FR)
Inventeur: **Kervennal, Jacques**
134, rue E. Locard
F-69005 Lyon(FR)

(54) **Procédé de synthèse de fluides diélectriques.**

(57) La présente invention concerne une simplification des procédés de synthèse de fluides diélectriques par condensation d'halogénures aromatiques et de composés aromatiques en présence de chlorure ferrique. La demanderesse a découvert qu'il n'est plus nécessaire de neutraliser le catalyseur ni d'effectuer des lavages avec des solutions aqueuses

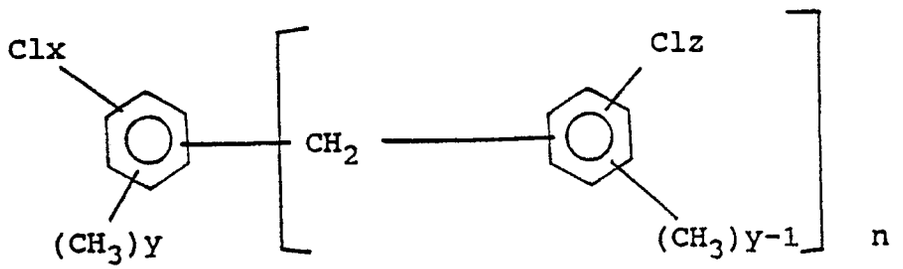
On évite ainsi de génerer des solutions aqueuses contaminées par des produits organiques et qu'il est difficile et coûteux de traiter avant leur rejet.

EP 0 422 986 A1

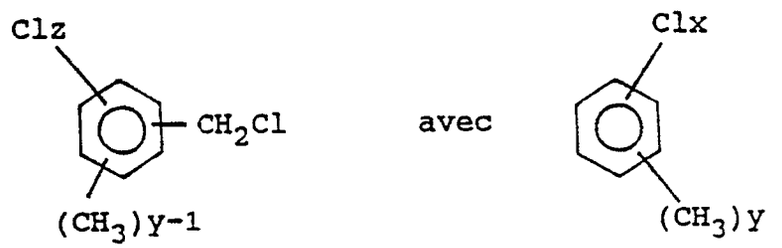
PROCEDE DE SYNTHESE DE FLUIDES DIELECTRIQUES

La présente invention concerne un procédé de synthèse de fluides diélectriques et plus particulièrement un perfectionnement des procédés comprenant une condensation du type FRIEDEL et CRAFTS catalysée par le chlorure ferrique.

Dans la demande de brevet européen EP 8251, on a décrit des liquides diélectriques de formule



dans laquelle n, x, y et z ont la valeur 1 ou 2. Ces produits peuvent être préparés par condensation de :



dans lesquels n, x, y et z ont la même signification que ci-dessus en présence d'un catalyseur de FRIEDEL et CRAFTS. Après la condensation, on procède à la destruction du catalyseur par exemple par addition d'une solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique suivie d'un lavage de la phase organique. La demanderesse a découvert que si on utilise du chlorure ferrique comme catalyseur de FRIEDEL et CRAFTS, il n'est pas nécessaire de détruire le catalyseur et laver, c'est-à-dire qu'on obtient à l'issue du procédé de préparation, dans lequel on a omis l'étape de destruction et lavage du catalyseur, des liquides diélectriques ayant les mêmes propriétés que si on les avait préparés par le procédé conventionnel avec destruction et lavage.

Par contre, si on utilise d'autres catalyseurs, par exemple du chlorure d'aluminium, on ne peut pas se passer de cette étape de destruction et lavage. En effet, si on omet cette étape, les produits obtenus sont inaptes à un usage comme fluide diélectrique. Cette découverte permet donc de ré soudre un important problème technique. En effet, la destruction du catalyseur de condensation FRIEDEL et CRAFTS est faite, le plus souvent, par une solution aqueuse. On obtient donc une solution aqueuse contenant des produits organiques, et bien que la quantité de produits organiques soit faible, il est nécessaire de traiter cette solution aqueuse avant son rejet.

La demande de brevet EP 136230 décrit des fluides diélectriques qui sont des oligomères de polyarylalcanes obtenus par condensation de chlorure de benzyle $C_6H_5CH_2Cl$ et chlorure de benzylidène $C_6H_5CHCl_2$ sur le toluène en présence d'un catalyseur FRIEDEL et CRAFTS. La demanderesse a fait la même observation que pour le procédé de la demande EP 8251 précédemment citée, c'est-à-dire qu'en utilisant le chlorure ferrique, on peut omettre l'étape du lavage et cependant produire un fluide apte à l'usage diélectrique.

La demanderesse a trouvé un procédé particulièrement simple pour synthétiser des fluides diélectriques par une condensation de type FRIEDEL et CRAFTS.

La présente invention est donc dans un procédé de synthèse de fluides diélectriques comprenant les étapes successives suivantes :

a/ Condensation d'halogénures aromatiques et de composés aromatiques en présence de chlorure ferrique comme catalyseur

b/ Elimination du catalyseur par neutralisation ou lavage ou toute combinaison de ces moyens

c/ Distillation éventuelle de l'excédent des réactifs

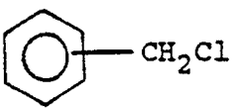
d/ Distillation de l'ensemble des produits de condensation ou d'au moins l'un d'entre eux suivie de son conditionnement en fluide diélectrique,le perfectionnement consistant à supprimer l'étape **b**.

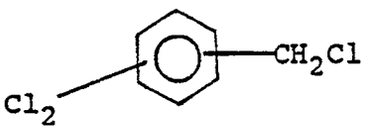
Le procédé des étapes **a** à **d** est connu, il est décrit, par exemple, dans la demande de brevet EP 8251. La condensation de l'étape **a** est une réaction de FRIEDEL et CRAFTS.

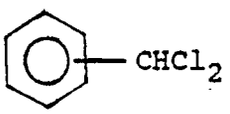
Les halogénures aromatiques désignent, par exemple, des alkylbenzène ou (polyalkyl)benzène ayant au moins un halogène en position benzylique sur la chaîne alkyl, le noyau benzé nique pouvant, en plus des chaînes alkyl halogénées, être substitué par des halogènes, des alkyls ayant jusqu'à trois atomes de carbone ou des groupements nitriles ou NO_2.

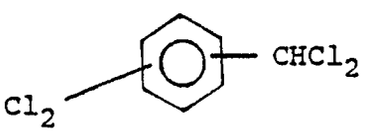
Les chaînes alkyl qui portent au moins un halogène peuvent être identiques ou différentes et comporter jusqu'à trois atomes de carbone.

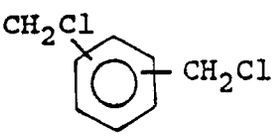
Ces halogénures aromatiques peuvent être par exemple les produits de formules :



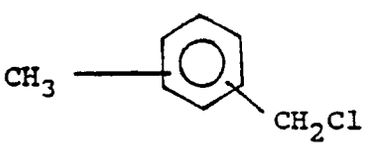








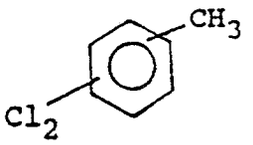
le noyau pouvant être substitué par 1 ou 2 chlore

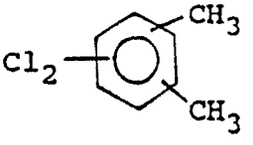


le noyau pouvant être substitué par 1 ou 2 chlore

Les halogénures aromatiques précédents sont condenses avec des composés aromatiques. Ces composés aromatiques désignent, par exemple, du benzène pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements alkyls identiques ou différents et ayant jusqu'à 8 atomes de carbone, des halogènes ou des groupements nitriles ou NO_2.

Ces composés aromatiques peuvent être, par exemple, du benzène, du toluène, du xylène, des produits de formule :



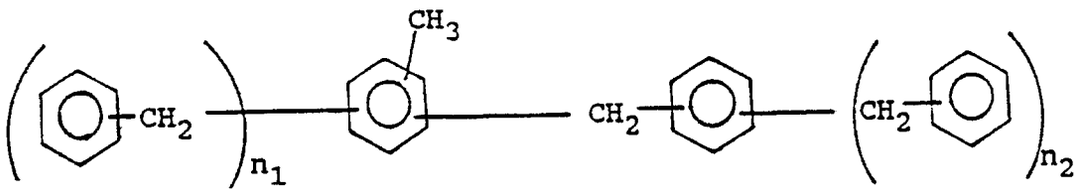


La condensation de l'étape **a** a lieu en pratique à une température comprise entre 50 °C et 150 °C. La quantité de chlorure ferrique est comprise habituellement entre 50 ppm et 1% en poids de la masse réactionnelle.

On peut utiliser dans cette étape **a** un excédent de l'halogénure aromatique ou un excédent du composé aromatique. Selon les proportions des différents réactifs, on obtient des produits de condensation différents et qui sont eux mêmes des mélanges. Le plus souvent, il peut être nécessaire de distiller l'excédent des réactifs (étape **c**) car ces produits, même en mélange avec les produits de condensation n'ont pas de propriétés diélectriques ou ne peuvent pas être utilisés comme diélectriques à cause de leur trop grande volatilité.

Dans l'étape **d**, on récupère l'ensemble ou au moins un des produits de condensation. En effet, au cours de la condensation (étape **a**), on obtient souvent un mélange de produits.

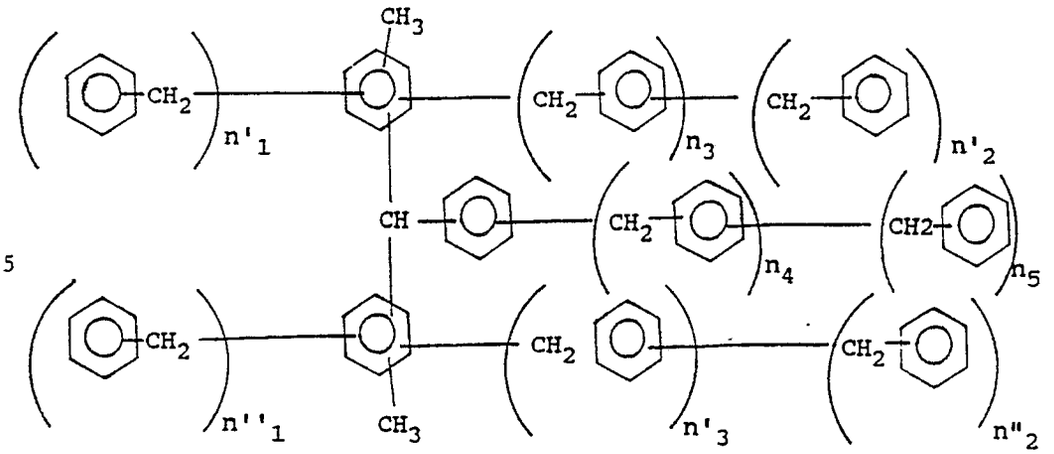
Par exemple, quand on condense du chlorure de benzyle sur du toluène, on obtient un oligomère A qui est un mélange d'isomères de formule



dans laquelle n_1 et n_2 valent 0, 1 ou 2 et $n_1 + n_2$ est inférieur ou égal à 3.

Le mélange peut contenir le produit de condensation tel que n_1 et n_2 = 0 qu'on appelle benzyltoluène (MBT) et le produit dans lequel $n_1 + n_2$ = 1 qu'on appelle dibenzyltoluène (DBT).

Par exemple, quand on condense du chlorure de benzylidène $C_6H_5CHCl_2$ sur du toluène et du DBT, on obtient un oligomère B qui est un mélange d'isomères de formule :



dans laquelle n'_1, n''_1 et n_4 valent 0, 1 ou 2,
n'_2, n''_2, n_3, n'_3 et n_5 valent 0 ou 1,
et sachant que la somme $n'_1 + n''_1 + n'_2 + n''_2 + n_3 + n'_3 + n_4 + n_5$ est inférieure ou égale à 2.

Quand on condense un mélange de $C_6H_5CH_2Cl$ et $C_6H_5CHCl_2$ sur du toluène, on obtient un mélange des oligomères A et B.

Dans l'étape **d**, on sépare par distillation les isomères ou les mélanges d'isomères souhaités, puis on les conditionne en fluide diélectrique. Le conditionnement des produits pour usage diélectrique est connu en soi, il est rappelé en page 4 dans la demande de brevet EP 8251. Il consiste en un traitement préliminaire de purification avec des alcalins tels que NaoH, Na_2Co_3 ou des composés analogues du calcium ou du potassium à une température pouvant aller de 20 à 350 ° C. Parfois, une distillation ultérieure peut être avantageuse. Après ce traitement préliminaire, la phase de purification suivante consiste à employer une terre décolorante ou de l'alumine activée soit seules, soit en mélange selon les techniques spécifiques connues dans le secteur des fluides diélectriques. De même, il peut être avantageux d'ajouter des stabilisants du type époxyde ou d'autre nature comme, par exemple, le tetraphenyletain ou des composés anthraquinoniques.

On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en condensant dans l'étape **a** des mélanges d'halogénures aromatiques sur des mélanges de composés aromatiques.

Si les halogénures aromatiques dérivent des composés aromatiques en question, par exemple le chlorure de benzyle et le toluène ou le chlorure de méthyl benzyl ($CH_3C_6H_4CH_2Cl$) et le xylène, alors on peut effectuer en amont de l'étape **a** l'halogénation partielle du composé aromatique. On obtient ainsi un mélange d'halogénure aromatique et de composé aromatique dans lequel il suffit d'ajouter le chlorure ferrique pour effectuer l'étape **a** du procédé.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur muni d'une agitation relative et d'un condenseur, on coule en 4 heures 6 moles de chlorure de benzyle dans 30 moles de toluène contenant 35 g de $FeCl_3$ à la température de 105 ° C. Après fin d'introduction du chlorure de benzyle, la masse réactionnelle est maintenue encore 1 h 30 à 105 ° C. L'ensemble est ensuite soumis à une distillation simple qui permet de séparer :

a) le toluène non réagi, sous un vide de 15 mm de mercure avec une température de pied de 105 ° C. Le toluène recueilli est incolore, avec une pureté supérieure à 99 % d'après l'analyse chromatographique et contient moins de 2 ppm de fer.

b) l'oligomère A comme décrit précédemment qui distille à 105-263 ° C sous un vide de 15 mm de mercure. Le produit obtenu (900 g) qui est légèrement jaune a la composition suivante :

$n_1 + n_2 = 0$	75 %
$n_1 + n_2 = 1$	21 %
$n_1 + n_2 = 2$	4 %

Le composé $n_1 + n_2 = 0$ est constitué uniquement par un mélange d'isomères de benzyltoluène dans la proportion O/m/p = 42,7/6,6/50,7.

Les propriétés diélectriques ont été déterminées et figurent dans le tableau de l'exemple 7, colonne 7.1.

Un produit obtenu de la même manière, mais en effectuant les lavages suivants sur la phase organique en fin de réaction du chlorure de benzyle :

2 X 1000 cc d'acide chlorhydrique 3 %

3 X 1000 cc d'eau

conduit à un produit dont les propriétés figurent dans le ta conduit à un produit dont les propriétés figurent dans le tableau de l'exemple 7, colonne 7.2.

On constate qu'il n'y a aucune différence dans les propriétés diélectriques.

EXEMPLE 2 (non conforme à l'invention)

On réalise la même opération de condensation du chlorure de benzyle sur le toluène que dans l'exemple 1, mais en remplaçant le chlorure ferrique par 35 g de chlorure d'aluminium. Le milieu réactionnel en fin de réaction du chlorure de benzyle est soumis à une distillation simple comme dans l'exemple 1 ce qui conduit aux produits suivants :

a) le toluène non réagi sous un vide de 15 mm de mercure avec une température de pied de 105 ° C. Ce toluène est jaune et contient 3,2 ppm d'aluminium. L'analyse chromatographique montre que ce toluène est très impur et contient notamment des quantités non négligeables de benzène et de xylène ;

b) la distillation des produits plus lourds est poursuivie en augmentant progressivement la température avec un vide plus poussé. Cette distillation est très difficile car il y a décomposition permanente avec formation de benzène, toluène et xylène avec des difficultés pour obtenir le vide.

On obtient seulement 300 g de produit très fortement coloré contenant 17 ppm d'aluminium ayant la composition suivante :

benzène	1,3 %
toluène	16,0 %
xylène	7,0 %
diphénylméthane	7,5 %
benzyltoluène	34,0 %
benzylxylène	22,0 %

Ce produit est évidemment inutilisable dans l'application diélectrique. Par ailleurs il reste une quantité très importante de produit dans le ballon de distillation sous forme d'un bloc compact irrécupérable.

En conclusion, un produit brut de benzylation du to luène catalysée par le chlorure d'aluminium n'est pas distillable sans un lavage préalable permettant d'éliminer le catalyseur.

EXEMPLE 3

On opère comme dans l'exemple 1 du brevet, sauf qu'au lieu d'utiliser du chlorure de benzyle pur, on utilise un produit brut de photochloration du toluène. Pour cela, on introduit 6 moles de chlore dans 24 moles de toluène sous irradiation photochimique à la température de 90 °C. Le produit de la réaction est introduit progressivement dans 12 moles de toluène contenant 35 g de $FeCl_3$ à 105 °C. Après fin de réaction, le milieu est distillé comme dans l'exemple 1 permettant de séparer :

a) le toluène non réagi avec une pureté supérieure à 99 %, directement utilisable dans une nouvelle opération de synthèse ;

b) un mélange d'oligomère A et d'oligomère B comme décrit précédemment dans la proportion pondérale 97,5/2,5.

Les propriétés diélectriques ont été déterminées et figurent dans le tableau de l'exemple 7, colonne 7.3.

Un produit obtenu de la même manière mais en effectuant des lavages à l'acide chlorhydrique aqueux et à l'eau sur la phase organique après la fin de réaction de Friedel et Crafts conduit à un produit dont les propriétés diélectriques figurent dans le tableau de l'exemple 7, colonne 7.4. On constate bien qu'il n'y a aucune différence dans les propriétés diélectriques.

EXEMPLE 4

On reproduit l'exemple 3 mais en remplaçant le chlorure ferrique par 35 g de chlorure d'aluminium à la réaction de Friedel et Crafts. Le milieu réactionnel est ensuite soumis à la distillation. Les mêmes difficultés sont rencontrées que celles observées dans l'exemple 2, ce qui conduit à un produit impropre pour l'application diélectrique.

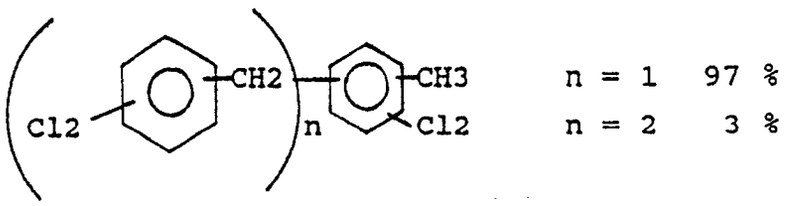
EXEMPLE 5

On opère comme dans l'exemple 3 du brevet, sauf que l'on utilise un mélange d'isomères de dichlorotoluènes (33 % de 2-4, 26,5 % de 2-5, 18,8 % de 2-6, 11,6 % de 2-3, 8,1 % de 3-4). On effectue la réaction photochimique de 6 moles de chlore avec 24 moles de dichlorotoluènes à 120 °C. On effectue ensuite la réaction de Friedel et Crafts en faisant réagir le milieu réactionnel de photochloration avec 12 moles de dichlorotoluènes en présence de 20 g de $FeCl_3$ à la température de 140 °C. L'introduction s'effectue en 4 h 30 avec ajout régulier de petites quantités de $FeCl_3$. La masse réactionnelle est conservée encore 1 h 30 sous agitation à 140 °C, puis soumise à une distillation simple sous vide qui permet de séparer :

a) les dichlorotoluènes non réagis, sous un vide de 15 mm de mercure avec une température de pied de

150 °C. Le distillat obtenu est incolore et contient moins de 1 ppm de fer. L'analyse chromatographique montre que la teneur en dichlorotoluènes est supérieure à 99 % ;

b) les produits de formule :



n = 1 97 %
n = 2 3 %

1500 g sont obtenus sous un vide de 15 mm de mercure de vide avec une température de vapeur de 260 à 280 °C. C'est un liquide légèrement jaune contenant moins de 1 ppm de fer. Ce produit convient parfaitement pour l'application diélectrique.

Un produit obtenu de la même manière mais avec lavages de la phase organique issue de la réaction de Friedel et Crafts par de l'acide chlorhydrique aqueux et ensuite à l'eau conduit à un produit identique à celui obtenu sans lavage du catalyseur.

On a mesuré les propriétés diélectriques de ces deux produits (avec lavage et sans lavage) comme dans l'exemple 7, il n'y a aucune différence, les deux produits conviennent comme diélectrique.

EXEMPLE 6 (non conforme à l'invention)

On reproduit l'exemple 5 mais en remplaçant le chlorure ferrique par 35 g de chlorure d'aluminium. Le produit après fin de réaction de Friedel et Crafts est soumis à une distillation simple pour séparer :

a) les dichlorotoluènes non réagis sous vide de 15 mm de mercure avec une température de pied de 150 °C. La distillation est très difficile à conduire à cause de la formation de mousses dues à des réactions de décomposition. Les dichlorotoluènes obtenus sont très colorés et contiennent 95 ppm d'aluminium. La pureté d'après l'analyse CPG est de 85 % seulement (contiennent 10 % de produits légers et 5 % de produits lourds).

b) les produits plus lourds : en augmentant progressivement la température pour atteindre 240-280 °C, il y a des dépôts blanchâtres, le distillat très coloré s'épaissit on n'obtient que 1200 g du produit contenant au moins 10 % de plus légers (dichlorobenzènes et dichlorotoluènes générées par décomposition) et 170 ppm d'aluminium.

Ce produit bien évidement est impropre à une utilisation comme diélectrique.

Il ne reste au fond du ballon une quantité importante de produit sous forme de bloc compact noir irrécupérable.

En conclusion, on ne peut obtenir les produits souhaités sans un lavage préalable du milieu réactionnel pour éliminer le chlorure d'aluminium.

EXEMPLE 7 : Propriétés diélectriques

Elles sont mesurées par des essais de vieillissement en cellule à 100 °C.

Les échantillons ont été traités une nuit à température ambiante par 3 % de TONSIL 13 activé, après ajout de 1 % d'époxyde DGEBA (diglycidil éther du bisphénol A).

Les échantillons filtrés ont été mis dans des cellules de mesure de tanδ (2 cellules par échantillons). Ces cellules ont été placées dans une étuve à 100 °C et la tanδ a été suivie pendant 500 heures.

Les résultats obtenus, donnés dans le tableau ci-après, montrent que les quatre produits ont une stabilité équivalente.

	tanδ x 10^{-4} (100 °C)							
	7.1		7.2		7.3		7.4	
Temps	1	2	1	2	1	2	1	2
0	1,4	2,1	2,0	1,7	1,9	1,9	1,6	2,1
30′	1,2	1,9	1,9	1,5	1,8	1,7	1,5	1,9
18 h	1,5	1,8	1,9	1,7	1,7	1,7	1,6	1,8
41 h	1,8	2,4	2,1	2,0	2,0	2,2	1,9	2,3
140 h	2,3	2,7	2,0	2,4	3,0	1,9	2,4	2,9
210 h	2,4	3,0	2,5	2,7	2,9	3,0	2,8	3,0
260 h	2,6	3,3	3,0	3,5	3,6	5,0	3,1	4,2
310 h	3,4	3,9	4,1	4,0	4,9	5,5	3,9	5,0
370 h	4,2	5,0	4,6	4,9	5,5	5,7	4,8	5,9
440 h	5,6	6,0	6,1	5,9	6,5	6,0	5,9	6,6
510 h Arrêt	9,3	10,6	9,0	10,9	8,5	9,6	7,7	11,0

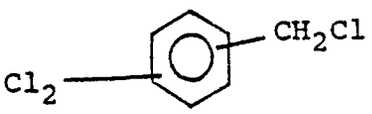
Revendications

1. Dans un procédé de synthèse de fluides diélectriques comprenant les étapes successives suivantes :
a/ condensation d'halogénures aromatiques et de composés aromatiques en présence de chlorure ferrique, comme catalyseur,
b/ élimination du catalyseur par neutralisation ou lavage ou toute combinaison de ces moyens,
c/ distillation éventuelle de l'excédent des réactifs,
d/ distillation de l'ensemble des produits de condensation ou d'au moins l'un d'entre eux suivie de son conditionnement en fluide diélectrique, le perfectionnement consistant à supprimer l'étape **b**.

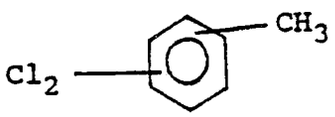
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'halogénure aromatique est du chlorure de benzyle et que le composé aromatique est du toluène.

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'halogénure aromatique est un mélange de chlorure de benzyle ($C_6H_5CH_2Cl$) et de chlorure de benzylidène ($C_6H_5CHCl_2$).

4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'halogénure aromatique est un produit de formule



et que le composé aromatique est du dichlorotoluène



Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 90 40 2722

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	FR-A-2 510 135 (P.C.U.K.) * Page 2, ligne 17 - page 4, ligne 24; revendications 1,2 *	1,4	C 10 M 105/52 C 07 C 17/26 H 01 B 3/22 // (C 10 N 40/16 C 10 N 70:00)
A	FR-A-9 319 87 (SOLAR MANUF. CORP.) * Page 2, lignes 35-83; revendications 1,6,7; page 4, lignes 34-43 *	1,2,4	
A	BE-A-5 333 52 (GENERAL ELECTRIC CO.) * Page 1, lignes 27-40; revendication 1 *	1,2,4	
D,A	EP-A-0 136 230 (ATOCHEM.) * Page 5, exemple 1 *	1-3	
A	DATABASE WPI, no. 74-20301V, Derwent Publications Ltd, Londres, GB; & JP-A-48 095 599 (KANEGAFUCHI CHEM. IND. CO.) 07-12-1973 * Abrégé *	1,2	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
C 10 M H 01 B C 07 C

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
La Haye	20 décembre 90	HILGENGA K.J.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

- X : particulièrement pertinent à lui seul
- Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
- A : arrière-plan technologique
- O : divulgation non-écrite
- P : document intercalaire
- T : théorie ou principe à la base de l'invention
- E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
- D : cité dans la demande
- L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant