

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 95.588

REQUERENTE: ATOCHEM, francesa, com sedê em 4 & 8, Cours
Michelet - La Défense 10, 92800 Puteaux,
França

EPÍGRAFE: "Processo de síntese de fluidos dielétricos"

INVENTORES: Raymond Commandeur,
Noëlle Berger,
Pierre Jay,
Jacques Kervennal,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

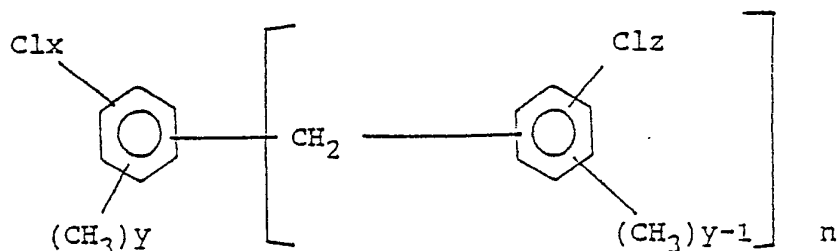
França, 13 de Outubro de 1989, sob o N.º.: 89 13451

ATOCHEM

"Processo de síntese de fluidos dielétricos"

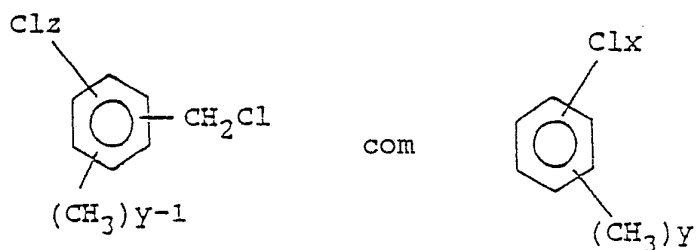
A presente invenção diz respeito a um processo de síntese de fluidos dielétricos e, mais particularmente, a um aperfeiçoamento dos processos que compreendem uma condensação do tipo de Friedel e Crafts catalisada por cloreto férrico.

No pedido de patente de invenção europeia EP 8251 descreveram-se líquidos dielétricos de fórmula geral



na qual os símbolos n, x, y e z representam os números 1 ou 2.

Estes produtos podem preparar-se por condensação de



nos quais os símbolos n, x, y e z têm as mesmas significações

que se mencionaram antes, na presença de um catalisador de Friedel e Crafts. Depois da condensação, procede-se à destruição do catalisador, por exemplo, por adição de uma solução aquosa diluída de ácido clorídrico, seguida de lavagem da fase orgânica. A requerente descobriu que, se se utilizar cloreto férrico como catalisador de Friedel e Crafts, não é necessário destruir o catalisador e lavar, isto é, à saída do processo de preparação, no qual se omitiu a operação de destruição e de lavagem do catalisador, obtêm-se líquidos dielétricos que têm as mesmas propriedades que os preparados pelo processo convencional com destruição e lavagem do catalisador.

Pelo contrário, se se utilizarem outros catalisadores, por exemplo, cloreto de alumínio, não é possível evitar estas operações de destruição do catalisador e lavagem. Com efeito, se se omitir essa operação, os produtos obtidos não são aptos a serem utilizados como fluido dielétrico. Esta descoberta permite, portanto, resolver um importante problema técnico. Com efeito, a destruição do catalisador de condensação de Friedel e Crafts faz-se, na maior parte das vezes, por meio de uma solução aquosa. Obtém-se, portanto, uma solução aquosa que contém produtos orgânicos e, muito embora a quantidade destes produtos orgânicos seja pequena, é necessário tratar esta solução aquosa antes de ser descarregada para o esgoto.

O pedido de patente de invenção europeia EP 136230 descreve fluidos dielétricos que são oligômeros de poliaril-alcanos obtidos por condensação de cloreto de benzilo ($C_6H_5CH_2Cl$) com cloreto de benzilideno ($C_6H_5CHCl_2$) no seio de tolueno na presença de um catalisador de Friedel e Crafts. A requerente fez as mesmas observações que para o processo do pedido de patente de invenção

européia EP 8251 referido antes, isto é, que utilizando cloreto férrico pode omitir-se a operação de lavagem e no entanto, produzir-se um fluido apto para utilização como dielétrico.

A requerente descobriu um processo particularmente simples para sintetizar fluidos dielétricos por uma reacção de condensação do tipo de Friedel e Crafts.

A presente invenção refere-se, portanto, a um processo aperfeiçoado de síntese de fluidos dielétricos, que compreende as seguintes fases sucessivas:

- a) condensação de halogenetos aromáticos e de compostos aromáticos na presença de cloreto férrico como catalisador;
- b) eliminação do catalisador por neutralização ou lavagem ou qualquer combinação destes dois processos;
- c) destilação eventual do excesso dos reagentes;
- d) destilação do conjunto dos produtos de condensação ou, pelo menos, de um de entre eles, seguida do seu condicionamento como fluido dielétrico, em que o aperfeiçoamento consiste em suprimir a operação b).

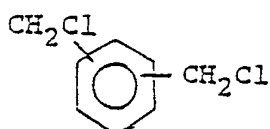
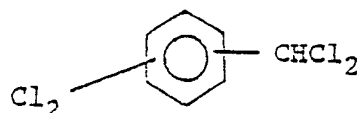
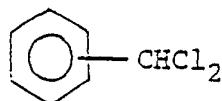
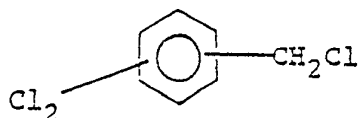
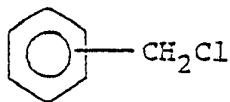
O processo das operações a) a d) é conhecido e é descrito, por exemplo, no pedido de patente de invenção européia EP 8251. A condensação realizada na fase a) é uma reacção de Friedel e Crafts.

Os halogenetos aromáticos são, por exemplo, alquil-benzenos ou polialquil-benzenos que têm pelo menos um átomo de halogéneo na posição benzílica na cadeia de alquilo, podendo o núcleo benzênico, além das cadeias de alquilo halogenadas, ser também substituído por átomos de halogéneo, grupos alquilo que têm até três átomos de carbono ou agrupamentos nitrilo ou NO_2 .

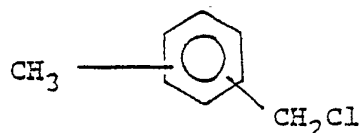
As cadeias de alquilo que possuem pelo menos um átomo de halogéneo podem ser iguais ou diferentes e possuir até três

átomos de carbono.

Estes halogenetos aromáticos podem ser, por exemplo, os produtos de fórmulas



, cujo núcleo pode ser substituído por um ou dois átomos de cloro,

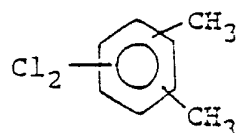
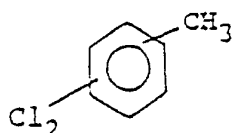


, cujo núcleo pode ser substituído por um ou dois átomos de cloro.

Os halogenetos aromáticos mencionados antes são condensados com compostos aromáticos. Estes compostos aromáticos são, por exemplo, benzeno, que pode ser substituído por um ou vários agrupamentos alquilo iguais ou diferentes e que têm até oito áto-

mos de carbono, átomos de halogéneo ou agrupamentos nitrilo ou NO_2 .

Estes compostos aromáticos podem ser, por exemplo, benzeno, tolueno, xileno ou produtos das fórmulas

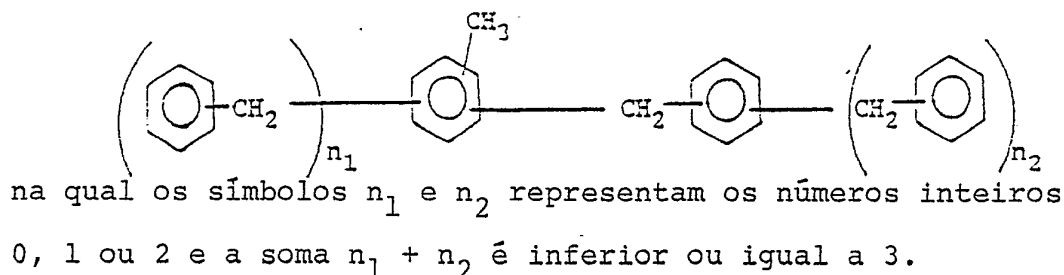


A condensação da fase a) realiza-se, na prática, a uma temperatura compreendida entre 50° e 150°C . A quantidade de cloreto férrico está compreendida habitualmente entre 50 ppm e 1% em peso da massa reaccional.

Nesta fase a), pode utilizar-se um excesso do halogeneto aromático ou um excesso do composto aromático. De acordo com as proporções dos diferentes reagentes, obtêm-se produtos de condensação diferentes e que são, eles próprios, misturas. Na maior parte das vezes, pode ser necessário destilar o excesso dos reagentes (operação c) porque estes produtos, mesmo quando se encontram em mistura com os produtos de condensação, não têm propriedades dielétricas ou não podem ser utilizados como dielétricos por causa da sua volatilidade muito grande.

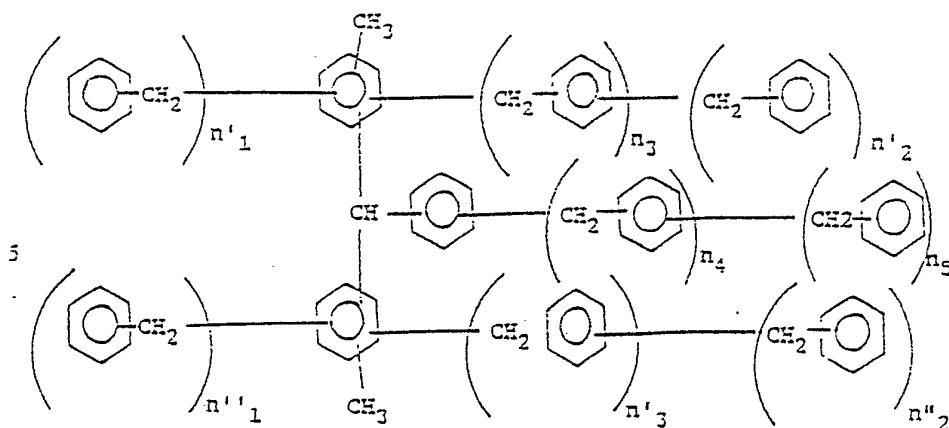
Na fase d), recupera-se o conjunto ou, pelo menos, um dos produtos de condensação. Com efeito, no decurso da condensação (fase a), obtêm-se muitas vezes uma mistura de produtos.

Por exemplo, quando se condensa cloreto de benzilo com tolueno, obtêm-se o oligómero A que é uma mistura de isómeros de fórmula geral



A mistura pode conter o produto de condensação tal que n_1 e $n_2 = 0$, que se chama benzil-tolueno (MBT) e o produto no qual $n_1 + n_2 = 1$, que se chama dibenzil-tolueno (DBT).

Por exemplo, quando se condensa cloreto de benzilideno de fórmula $C_6H_5CHCl_2$ com tolueno e DBT, obtêm-se um oligômero B que é uma mistura de isômeros de fórmula geral



na qual os símbolos n'_1 , n''_1 e n_4 representam os números 0, 1 ou 2; os símbolos n'_2 , n''_2 , n_3 , n'_3 e n_5 representam os números inteiros 0 ou 1, e sabendo que a soma $n'_1 + n''_1 + n'_2 + n_3 + n'_3 + n_4 + n_5$ é inferior ou igual a 2.

Quando se condensa uma mistura de $C_6H_5CH_2Cl$ e $C_6H_5CHCl_2$ com tolueno, obtêm-se uma mistura dos oligômeros A e B.

Na operação d), separam-se por destilação os isômeros ou as misturas de isômeros pretendidos e depois condicionam-se



sob a forma de fluido dielétrico. O condicionamento dos produtos para utilização dielétrica é em si conhecido e é descrito na página 4 do pedido de patente de invenção europeia EP 8251. Consiste num tratamento preliminar de purificação com substâncias alcalinas tais como NaOH, Na_2CO_3 ou com compostos análogos do cálcio ou de potássio, a uma temperatura compreendida entre 20 e 350°C. Por vezes, pode ser vantajoso realizar uma destilação ulterior. Depois de realizado este tratamento preliminar, a fase de purificação seguinte consiste em empregar uma terra descorante ou alumina activada, quer sôzinhas quer em mistura umas com as outras de acordo com técnicas específicas conhecidas no sector dos fluidos dielétricos. Pode igualmente ser vantajoso adicionar agentes estabilizantes do tipo epóxico ou de outra natureza, como, por exemplo, tatrafenil-estanho ou compostos antraquinónicos.

Não se sai do âmbito da presente invenção condensando, na operação a), misturas de halogenetos aromáticos com misturas de compostos aromáticos.

Se os halogenetos aromáticos derivarem dos compostos aromáticos em questão, por exemplo o cloreto de benzilo e o tolueno ou o cloreto de metil-benzilo ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$) e o xileno, então pode efectuar-se a montante da operação a) a halogenação parcial do composto aromático. Obtém-se assim uma mistura de halogeneto aromático e de composto aromático, à qual basta adicionar cloreto férrico para se realizar a operação a) do processo.

EXEMPLOS

Exemplo 1

Num reactor dotado de um dispositivo de agitação relativa

e de um condensador, introduzem-se, durante quatro horas, 6 moles de cloreto de benzilo em 30 moles de tolueno contendo 35 gramas de FeCl_3 , à temperatura de 105°C . Depois de terminada a introdução do cloreto de benzilo, conserva-se a massa reaccional ainda durante uma hora e trinta minutos a 105°C . O conjunto é então submetido a uma destilação simples que permite separar:

- a) o tolueno que não reagiu, sob um vazio de 15 mm de Hg e a uma temperatura na parte inferior igual a 105°C . O tolueno recolhido é incolor, com um grau de pureza superior a 99% de acordo com a análise cromatográfica e contém menos de 2 ppm de ferro;
- b) o oligômero A, como se descreveu antes, que destila a $105 - 263^\circ\text{C}$ sob um vazio de 15 mm de mercúrio. O produto obtido (900 gramas) que é ligeiramente amarelo, tem a seguinte composição :

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

O composto em que $n_1 + n_2 = 0$ é constituído unicamente por uma mistura de isômeros de benzil-tolueno na proporção de o/m/p = 42,7/6,6/50,7.

As propriedades dielétricas foram determinadas e estão reunidas no Quadro do Exemplo 7, coluna 7.1.

Um produto obtido da mesma maneira, mas realizando as lavagens subsequentes da fase orgânica no fim da reacção de cloreto de benzilo com

2 x 1.000 cm^3 de ácido clorídrico a 3% e
3 x 1.000 cm^3 de água

origina um produto cujas propriedades figuram no Quadro do Exemplo 7, coluna 7.2.

Constata-se que não há nenhuma diferença nas propriedades dielétricas.


Exemplo 2 (não de acordo com a presente invenção)

Realiza-se a mesma operação de condensação do cloreto de benzilo com tolueno que no Exemplo 1, mas substituindo o cloreto férrico por 35 gramas de cloreto de alumínio. O meio reaccional, no fim da reacção do cloreto de benzilo, é submetido a destilação simples, como no Exemplo 1, que origina os seguintes produtos :

- a) o tolueno que não reagiu sob um vazio de 15 milímetros de mercúrio com uma temperatura da parte inferior da coluna igual a 105°C. Este tolueno é amarelo e contém 3,2 ppm de alumínio. A análise cromatográfica mostra que este tolueno é muito impuro e contém em particular quantidades não desprezáveis de benzeno e de xileno;
- b) a destilação dos produtos mais pesados prossegue aumentando progressivamente a temperatura com um vazio mais intenso; esta destilação é muito difícil porque se verifica a decomposição permanente com formação de benzeno, tolueno e xileno, com dificuldades para se conseguir o vazio pretendido.

Obtém-se apenas 300 gramas de produto muito fortemente corado, contendo 17 ppm de alumínio e que possui a seguinte composição :

benzeno	1,3%
tolueno	16,0%
xileno	7,0%



difenil-metano	7,5%
benzil-tolueno	34,0%
benzil-xileno	22,0%

Este produto, evidentemente, não pode ser utilizado em aplicações dielétricas. Além disso, fica uma quantidade muito importante de produto no balão de destilação sob a forma de um bloco compacto irrecuperável.

Em conclusão, o produto bruto resultante da benzilação do tolueno catalisada por cloreto de alumínio não é destilável sem realizar uma lavagem prévia que permita eliminar o catalisador.

Exemplo 3

Opera-se como no Exemplo 1 do presente pedido de patente de invenção, com a diferença de, em vez de se utilizar cloreto de benzilo puro, se empregar um produto bruto resultante da fotocloração de tolueno. Para esse efeito, introduzem-se 6 moles de cloro em 24 moles de tolueno sob irradiação fotoquímica, à temperatura de 90°C. O produto da reacção é introduzido progressivamente em 12 moles de tolueno contendo 35 gramas de FeCl_3 a 105°C. Depois de terminada a reacção, destila-se o meio como no Exemplo 1, sendo possível separar :

- a) o tolueno que não reagiu, com um grau de pureza superior a 99%, directamente utilizável em uma nova operação de síntese;
- b) uma mistura de oligômero A com oligômero B, como se descreveu antes, na proporção ponderal de 97,5/2,5.

As propriedades dielétricas foram determinadas e figuram no Quadro do Exemplo 7, coluna 7.3.

Um produto obtido da mesma maneira, mas efectuando a lavagem com ácido clorídrico aquoso e com água sobre a fase orgânica depois do fim da reacção de Friedel e Crafts, origina um produto cujas propriedades dielétricas figuram no Quadro do Exemplo 7, coluna 7.4. Constata-se a evidência que não há nenhuma diferença nas propriedades dielétricas.

Exemplo 4

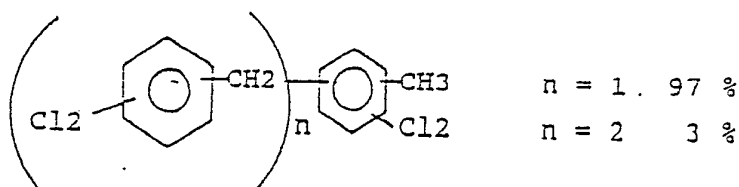
Reproduz-se o Exemplo 3, mas substituindo o cloreto férrico por 35 gramas de cloreto de alumínio na reacção de Friedel e Crafts. Em seguida, o meio reaccional é submetido a destilação. Encontram-se as mesmas dificuldades que se observaram no Exemplo 2, o que origina um produto impróprio para aplicação como dielétrico.

Exemplo 5

Opera-se como no Exemplo 3 do presente pedido de patente de invenção, com a diferença de se utilizar uma mistura de isómeros de diclorotolueno (33% de isómeros 2-4, 26,5% de isómero 2-5, 18,8% de isómero 2-6, 11,6% de isómero 2-3 e 8,1% de isómero 3-4). Efectua-se a reacção fotoquímica de 6 moles de cloro com 24 moles de diclorotolueno, a 120°C. Efectua-se em seguida a reacção de Friedel e Crafts fazendo reagir o meio reaccional de fotocloração com 12 moles de diclorotolueno na presença de 20 gramas de FeCl_3 , à temperatura de 140°C. A introdução efectua-se durante quatro horas e trinta minutos, com adição regular de pequenas quantidades de FeCl_3 . A massa reaccional é conservada ainda durante uma hora e trinta minutos sob agitação, a 140°C, e depois é submetida

a uma destilação simples sob vazio, que permite separar :

- a) os diclorotoluenos que não reagiram, sob um vazio de 15 milímetros de mercúrio, com uma temperatura da parte inferior da coluna de 150°C. O destilado obtido é incolor e contém menos de 1 ppm de ferro. A análise cromatográfica mostra que o teor em diclorotoluenos é superior a 99%;
- b) os produtos de fórmula geral



Obtêm-se 1 500 gramas sob um vazio de 15 milímetros de mercúrio de vazio com uma temperatura de vapor compreendida entre 260 e 280°C. É um líquido ligeiramente amarelo que contém menos de 1 ppm de ferro. Este produto é especialmente conveniente para aplicação como dielétrico.

Um produto obtido da mesma maneira, mas com lavagens da fase orgânica a seguir à reacção de Friedel e Crfts com ácido clorídrico aquoso e em seguida com água, origina um produto idêntico ao obtido sem lavagem do catalisador.

Mediram-se as propriedades dielétricas destes dois produtos (com lavagem e sem lavagem) como no Exemplo 7; não há nenhuma diferença; os dois produtos são convenientes como materiais dielétricos.

Exemplo 6

(não de acordo com a presente invenção)

Reproduz-se o Exemplo 5, mas substituindo o cloreto

fêrrico por 35 gramas de cloreto de alumínio. O produto, depois do fim da reacção de Friedel e Crafts, é submetido a destilação simples, que permite separar :

- a) os diclorotoluenos que não reagiram, sob um vazio de 15 milímetros de mercúrio com uma temperatura de fundo igual a 150°C ; a destilação é muito difícil de realizar por causa da formação de espumas devidas a reacções de decomposição. Os diclorotoluenos obtidos são muito corados e contêm 95 ppm de alumínio. A pureza, de acordo com a análise de CPG, é igual a 85% apenas (contêm 10% de produtos leves e 5% de produtos pesados);
- b) os produtos mais pesados : aumentando progressivamente a temperatura para se atingir $240 - 280^{\circ}\text{C}$, há depósitos esbranquiçados; o destilado muito corado torna-se espesso; obtêm-se apenas 1 200 gramas de produto que contêm pelo menos 10% de produtos mais leves (diclorobenzenos e diclorotoluenos formados por decomposição) e 170 ppm de alumínio.

Este produto é, evidentemente, impróprio para ser utilizado como dielétrico.

No fundo do balão, não fica uma quantidade importante de produto sob a forma de bloco compacto negro, irrecuperável.

Em conclusão : não podem obter-se os produtos pretendidos sem lavagem prévia do meio reaccional para eliminar o cloreto de alumínio.

Exemplo 7 Propriedades Dielétricas

Estas propriedades são medidas por meio de ensaios de envelhecimento em célula a 100°C .

As amostras foram tratadas durante uma noite à temperatura ambiente com 3% de TONSIL 13 activado, depois de se adicionar 1% de epóxico DGEBA (éter diglicidílico de bisfenol A).

As amostras filtradas foram colocadas em células de medidas de $\tan \delta$ (duas células por amostra). Estas células foram colocadas numa estufa a 100°C e o valor de $\tan \delta$ foi seguido durante quinhentas horas.

Os resultados obtidos, indicados no Quadro seguinte, mostram que os quatro produtos têm estabilidade equivalente.

QUADRO

	$\tan \delta \times 10^{-4} (100^{\circ}\text{C})$							
	7.1		7.2		7.3		7.4	
Tempo	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 Interrupção	9,3	10,6	9,0	10,9	8,5	9,6	7,7	11,0



REIVINDICAÇÕES

=====

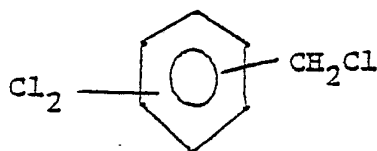
1.- Processo aperfeiçoado para a síntese de fluidos dielétricos que compreende as operações sucessivas seguintes:

- a) condensação de halogenetos aromáticos e de compostos aromáticos na presença de cloreto férrico, como catalisador,
 - b) eliminação do catalisador por neutralização ou lavagem ou qualquer combinação destes meios,
 - c) destilação eventual do excesso dos reagentes,
 - d) destilação do conjunto de produtos de condensação ou de pelo menos um deles seguida do seu condicionamento como fluido dielétrico,
- sendo o aperfeiçoamento caracterizado pelo facto de se suprimir a operação b).

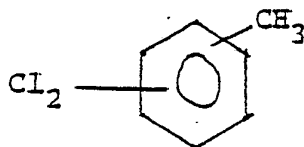
2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o halogeneto aromático ser cloreto de benzilo e o composto aromático ser tolueno.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de o halogeneto aromático ser uma mistura de cloreto de benzilo ($C_6H_5CH_2Cl$) com cloreto de benzilideno ($C_6H_5CHCl_2$).

4.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o halogeneto aromático ser um composto de fórmula



e o composto aromático ser diclorotolueno



apham

R E S U M O

"PROCESSO DE SÍNTESE DE FLUIDOS DIELECTRICOS"

A presente invenção refere-se a uma simplificação dos processos de síntese de fluidos dielétricos por condensação de halogenetos aromáticos e de compostos aromáticos na presença de cloreto férrico. A requerente descobriu que não é necessário neutralizar o catalisador nem efectuar lavagens com soluções aquosas.

Evita-se assim produzir soluções aquosas contaminadas por produtos orgânicos que são difíceis e dispendiosas de tratar antes de serem lançadas no esgoto.

