

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 26309

(54) Nouveaux di(alkylphénoxy) méthanes, leur préparation et leur utilisation comme huiles isolantes.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 B 3/20; C 07 C 41/16, 43/205.

(22) Date de dépôt..... 11 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 24 du 18-6-1982.

(71) Déposant : Société anonyme dite : COMPAGNIE FRANÇAISE DE RAFFINAGE, résidant en France.

(72) Invention de : Claude Marty et Philippe Engelhard.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Brot,
83, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

- 1 -

La présente invention concerne la synthèse et l'utilisation comme diélectriques liquides d'une famille de nouveaux diphénoxy méthanes, dont chaque noyau aromatique est substitué par au moins un reste alkyle possédant trois
5 atomes de carbone, ou plus.

On sait que les huiles isolantes utilisées dans les appareillages électriques doivent posséder, outre leurs nécessaires propriétés diélectriques (rigidité et permittivité élevée, ainsi que des pertes faibles), un
10 certain nombre de qualités propres à leurs conditions d'emploi :

- une faible viscosité jusqu'aux basses températures,
- un point d'écoulement suffisamment bas pour permettre une bonne répartition de l'huile sous des conditions
15 climatiques variées,
- un point d'éclair élevé, qui soit supérieur à 150°C, et une bonne résistance à l'inflammation,
- une bonne capacité d'absorption des gaz, en particulier vis-à-vis de l'hydrogène, de façon à garantir des
20 qualités d'isolation constantes,
- une grande stabilité dans le temps, ainsi que vis-à-vis des agents oxydants,
- un prix compétitif et, par conséquent, une structure chimique facilement accessible par les moyens classiques,
- 25 - enfin, selon des critères qui prennent une importance croissante, une toxicité faible, ainsi qu'une biodégradabilité élevée.

La plupart des composés qui entrent dans les compositions diélectriques liquides utilisées jusqu'à présent appartiennent
30 essentiellement au groupe des huiles naphéniques issues de coupes pétrolières et à celui des polyphényles chlorés.

L'ensemble des propriétés de ces deux types d'huile n'est cependant que l'expression d'un compromis, et l'une ou l'autre des caractéristiques souhaitées fait toujours
35 défaut. De nombreuses recherches ont donc été lancées pour remplacer les huiles naphéniques, dont l'approvisionnement

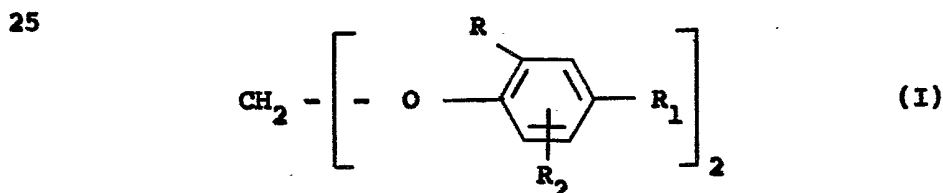
- 2 -

devient plus difficile, et pour remplacer les polyphényles chlorés, à cause de leur toxicité et de leur très faible biodégradabilité.

Un certain nombre de solutions ont été recherchées, par exemple en remplaçant les atomes de chlore des polychlorophényles par des restes alkyle (brevet américain n° 2 977 554 et demande de brevet français n° 2 335 920), puis en cherchant des structures nouvelles telles que celles des éthers de thiophényle (brevet américain n° 3 235 605) ou celles des phtalates de dialkyle (demande de brevet français n° 2 362 474). Mais il faut reconnaître que ces tentatives n'ont pas abouti au développement escompté, car l'une ou l'autre des qualités essentielles précédemment citées fait habituellement défaut.

La Demanderesse a maintenant découvert qu'il est possible d'obtenir, à partir d'une matière première simple et peu coûteuse, une nouvelle famille de composés non chlorés, dont les propriétés les rendent aptes à remplacer avantageusement un certain nombre d'huiles utilisées jusqu'à présent dans le domaine de l'isolation électrique, sans en présenter les inconvénients.

Les composés nouveaux de la présente invention sont les di-(alkylphénoxy) méthanes représentés par la formule générale I

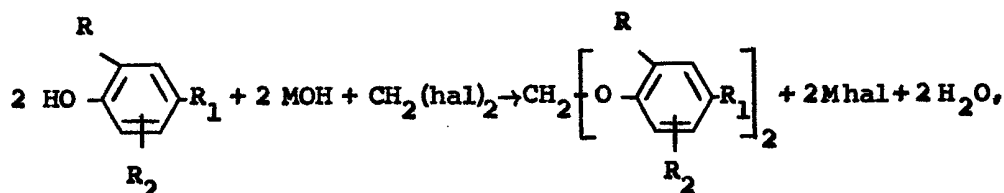


dans laquelle R, R₁ et R₂ peuvent représenter un atome d'hydrogène ou un reste alkyle, l'un au moins des restes R, R₁ ou R₂ possédant entre trois et dix atomes de carbone.

De même que leurs analogues inférieurs qui sont utilisables dans les compositions odorantes et qui sont décrits dans la demande de brevet français n° 2 391 984, les composés de la présente invention sont préparés par

- 3 -

réaction de l'alkylphénol correspondant avec un halogénure de méthylène, notamment le chlorure de méthylène, en présence d'un hydroxyde alcalin ou alcalino-terreux et d'un catalyseur de transfert de phase. Cette réaction est illustrée par le schéma réactionnel suivant :



où M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux et hal est un halogène.

Parmi les phénols substitués, ou leurs mélanges, utilisables comme produits de départ de la réaction, il convient d'utiliser les composés dont l'un au moins des substituants est un reste alkyle linéaire ou ramifié possédant 3 à 10 atomes de carbone et, de préférence, entre 3 et 6. On a, en effet, observé qu'une chaîne carbonée trop courte ou trop longue peut avoir une influence néfaste sur la viscosité des composés I obtenus. Les restes alkyles préférés, dans l'invention, sont donc les restes n- ou iso-propyle, n-, iso- ou tertio-butyle, n- ou iso-pentyle, n- ou iso-hexyle, méthyl-2 n-pentyle, n- ou iso-heptyle, sans pour autant que cette liste soit limitative.

De nombreux solvants inertes tels que le benzène, le tétrahydrofurane, le diméthylsulfoxyde ou l'hexaméthylphosphore triamide, sont susceptibles d'être utilisés pour effectuer la présente réaction, mais il s'avère, dans la plupart des cas, plus simple d'utiliser le chlorure de méthylène lui-même en simple excès.

Les bases de départ utilisables pour effectuer cette réaction sont les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux. On utilise donc le plus couramment la potasse et la soude. Les conditions de température varient de 0 à 100°C, suivant les cas, en fonction du solvant et du

catalyseur choisi.

Les catalyseurs préférés selon l'invention sont les catalyseurs dits "de transfert de phase", qui permettent d'atteindre, dans des conditions opératoires très douces, des réactivités élevées, en particulier dans les cas de réactions nucléophiles. Parmi ces catalyseurs, les halogénures d'ammonium ou de phosphonium semblent les plus appropriés, ainsi que les éthers de polyglycols, les polyéthers ou les "éthers couronnes".

Une variante du procédé de préparation des composés I selon la présente invention consiste à utiliser comme produits de départ des mélanges d'alkylphénols mono-, di- ou trisubstitués, et à les faire réagir selon le mode opératoire précédemment décrit. Les mélanges de di-(alkylphénoxy) méthanes I, qui sont ainsi directement obtenus, peuvent être soit directement utilisés dans les compositions d'huiles isolantes, soit séparés par distillation pour obtenir plusieurs produits purs.

Les di-(alkylphénoxy) méthanes I de la présente invention, ainsi que leurs mélanges, se distinguent par une gamme de propriétés, qui les rend particulièrement adaptés à une utilisation comme huile isolante :

- de même que leur point d'ébullition, leur point d'éclair est élevé,

- grâce à l'absence de chlore et sans doute leur fonction éther, leur biodégradabilité est supérieure à celles des polychlorophényles,

- leur synthèse s'effectue dans des conditions de procédés simples, ce qui permet de valoriser de nombreux alkylphénols ou mélanges d'alkylphénols.

De ce fait, les composés I ou les mélanges de composés I selon la présente invention peuvent être utilisés dans des compositions diélectriques, soit seuls, soit en mélange avec d'autres huiles isolantes.

Il est également possible, par un choix judicieux des composants de tels mélanges diélectriques, d'obtenir

- 5 -

une gamme de produits possédant l'ensemble des propriétés précédemment énoncées, en les réglant, éventuellement à l'aide d'adjuvants, en fonction du type de transformateur auquel la composition diélectrique est destinée. On peut ainsi leur adjoindre un certain nombre d'adjuvants usuels tels que des agents abaisseurs de point d'écoulement choisis, par exemple, parmi les polymères.

Les exemples suivants visent à illustrer plus précisément l'invention, sans toutefois la limiter.

10

EXEMPLE 1Synthèse du di-(4-sec.butylphénoxy) méthane

Ce composé répond à la formule I ci-dessus, dans

laquelle $R_2 = R = H$, et $R_1 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

15 Dans un réacteur de 6 litres, on introduit 1000 g (6,6 moles) de 4-sec.butylphénol. On ajoute ensuite, par petites portions et sous agitation, 855 g (15,3 moles) de potasse solide.

Après addition de la potasse, on ajoute, goutte à goutte, sous agitation, un mélange contenant 216 g de bromure de tétrabutylammonium et 1400 g (16,5 moles) de chlorure de méthylène.

Le mélange réactionnel est ensuite maintenu pendant 15 heures, sous agitation, à une température comprise entre 25 et 35°C, puis versé dans 1500 cm³ d'eau.

25 La phase organique est alors séparée et la phase aqueuse extraite trois fois par 100 cm³ de chlorure de méthylène.

Après réunion de la phase organique et du solvant d'extraction, on procède à un lavage avec une solution d'acide chlorhydrique 6N, puis à l'eau jusqu'à pH neutre.

Après séchage et évaporation du chlorure de méthylène, on fractionne le résidu sous pression réduite. On isole ainsi 1000 g de di-(4-sec.butylphénoxy) méthane :

35 - rendement observé, par rapport au rendement théorique,

- 6 -

voisin de 97 %,

- point d'ébullition voisin de 400°C,
- pureté chromatographique (CPV) : 98 %,
- identification effectuée sans ambiguïté par

5 infrarouge et spectrométrie de masse :

IR : Bandes caractéristiques

- bande éther C — O — C à 1210 cm⁻¹
- bande C = C du noyau aromatique à 1600 cm⁻¹
- substituant alkyle en position para sur le noyau

10 para R--O : bande au voisinage de 830 cm⁻¹.

SM : (spectre de masse haute résolution)

pic moléculaire : 312,2102 C₂₁ H₂₈ O₂ (théorie 312,2089)

pics fragments :

15 283,1698 C₁₉H₂₃O₂ (C₄H₉ · C₆H₄ · OCH₂O · C₆H₄-C)

163,1123 C₁₁H₁₅O (C₄H₉ · C₆H₄ · OCH₂—)

133,1017 C₁₀H₁₃ (C₄H₉ · C₆H₄—)

EXEMPLE 2

Synthèse du di-(2,6-diisopropylphénoxy) méthane

20 Ce composé répond à la formule I, dans laquelle
R = R₂ = CH (CH₃)₂ et R₁ = H.

Dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1,
on ajoute 855 g (15,3 moles) de potasse solide à 1175 g
(6,6 moles) de 2,6-diisopropylphénol.

25 On ajoute ensuite, goutte à goutte, un mélange de
230 g de bromure de tétrabutylammonium et de 1400 g
(16,5 moles) de chlorure de méthylène.

Après la réaction, les produits sont séparés et
permettent d'isoler 1190,2 g de di-(2,6-diisopropylphénoxy)

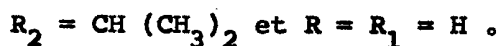
30 méthane :

- point d'ébullition : voisin de 400° - 410°C,
- pureté chromatographique : 98 %,
- rendement voisin de 98 %.

- 7 -

EXEMPLE 3Synthèse du di-(3-isopropylphénoxy) méthane

La formule de ce composé est la formule I, avec



5 Utilisant le même appareillage que dans l'exemple 1, on introduit 897,6 g (6,6 moles) de 3-isopropylphénol. On ajoute ensuite par petites portions et sous agitation, 855 g (15,3 moles) de potasse solide.

10 Après addition de 197 g de chlorure de tétrabutyl phosphonium et 1400 g (16,5 moles) de chlorure de méthylène, le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 6 heures entre 60 et 80°C. Après réaction, le traitement est identique à celui de l'exemple 1.

15 Par fractionnement, on isole 917,3 g de di-(3-isopropylphénoxy) méthane :

- point d'ébullition : 340°C,
- pureté chromatographique : 98 %,
- rendement voisin de 97 %.

EXEMPLES 4 à 9

20 En reprenant les conditions opératoires des exemples 1 à 3, les composés suivants ont été préparés avec des rendements sensiblement quantitatifs :

25 EXEMPLE 4 : le di-(2-isopropylphénoxy) méthane,
dont le point d'ébullition se situe aux alentours de 320-330°C.

EXEMPLE 5 : le di-(4-teramylphénoxy) méthane,
dont le point d'ébullition se situe aux environs de 440°C.

30 EXEMPLE 6 : le di-(2,5-diisopropylphénoxy) méthane,
dont le point d'ébullition se situe à environ 390-400°C.

EXEMPLE 7 : le di-(3,5-diisopropylphénoxy) méthane,
dont le point d'ébullition se trouve entre 395 et 405°C.

- 8 -

EXEMPLE 8 : le di-(2,4-diméthyl-6-ter.butylphénoxy) méthane,

dont le point d'ébullition se situe aux alentours de 420 à 430°C

- 5 **EXEMPLE 9 : le di-(2,4,6-triisopropylphénoxy) méthane,**
qui possède un point d'ébullition supérieur à 420°C.

EXEMPLE 10

Synthèse de mélanges de di(alkylphénoxy) méthanes

- De la même façon que dans l'exemple 1, on introduit
- 10 un mélange d'alkylphénols, comprenant :
- 333 g (2,2 moles) de 4-sec.butylphénol,
 - 391 g (2,2 moles) de 2,6 diisopropylphénol,
 - 391 g (2,2 moles) de 2,4-diméthyl-6-ter.butylphénol.
- On ajoute ensuite, par petites portions et sous
- 15 agitation, 855 g (15,3 moles) de potasse solide. Après addition de 211 g de chlorure de triphénylméthylphosphonium et de 1400 g (16,5 moles) de chlorure de méthylène, le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 6 heures entre 60 et 80°C. Après réaction, on effectue un
- 20 traitement identique à celui de l'exemple 1.

Le fractionnement donne 1048 g du mélange de di-(alkylphénoxy) méthanes, ce qui correspond à un rendement à peu près quantitatif par rapport à la quantité de phénols de départ.

- 25 Cette huile peut être utilisée telle quelle comme huile isolante. Par distillation fractionnée, elle permet également d'isoler les composés à l'état pur.

EXEMPLE 11

Utilisation comme huile isolante

- 30 Les caractéristiques diélectriques complètes du di-(4-sec.butylphénoxy) méthane préparé selon l'exemple 1 ont été étudiées et comparées à celles de deux huiles appartenant à chacune des grandes familles d'huiles isolantes couramment utilisées jusqu'à présent.
- 35 Les résultats de ces comparaisons figurent au Tableau 1.

- 9 -

Ils mettent en évidence des propriétés diélectriques et physiques du di(4-sec.butylphénoxy) méthane en moyenne supérieures ou égales aux diverses caractéristiques des autres huiles. Cette supériorité est particulièrement visible en ce qui concerne la rigidité diélectrique.

TABLEAU 1

Comparaison des caractéristiques :

		Di(4-sec.- butylphéno- xy) méthane	Huile d'ori- gine naph- ténique	Huile de type polyphényle chloré
10				
	Pertes diélec- triques	6.10^{-4}	2.10^{-4}	2.10^{-2}
	Permittivité relative	2,8	2,3	4,6
15	Rigidité di- électrique (kV)	72,5	60,5	49,5
	Viscosité à 20°C	86,6	36,5	
20	Viscosité à 50°C (cst)	15,0	11,0	
	Densité à 15°C	0,997	0,89	1,56
	Point Eclair CLEVELAND	196°C	160°C	Néant
25	Point d'écou- lement	- 33°C	- 25°C	- 32°C
	Dépôts après tests d'oxyda- tion % poids	< 0,01	0,07	

EXEMPLE 12

30 Compositions de di(alkylphénoxy) méthanes utilisables comme huiles isolantes

Au cours de cette expérience, on a comparé la permit-tivité relative et la rigidité diélectrique d'une composition comprenant :

- 10 -

- 50 % en poids de di(4-sec.butylphénoxy) méthane,
 - 50 % en poids d'huile minérale d'origine naphénique
- à la permittivité et la rigidité de cette huile naphénique seule d'une part, et à celles du di-(4-sec.butylphénoxy) méthane seul, d'autre part.
- 5

Les résultats de cette comparaison figurent dans le Tableau 2 et mettent nettement en évidence une amélioration sensible des propriétés diélectriques de la composition, notamment en ce qui concerne la rigidité diélectrique.

10

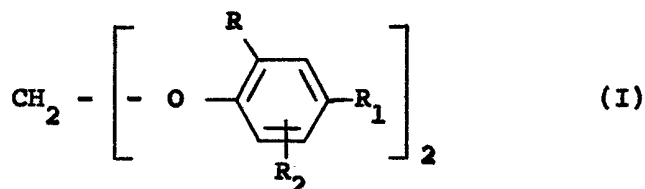
TABLEAU 2

	Huile d'origine naphénique	Composition 50%-50%	Di-(4-sec.butylphénoxy)méthane
Permittivité relative	2,3	2,5	2,8
15 Rigidité di-électrique (kV)	60,5	71	72,5

- 11 -

REVENDICATIONS

1.- Di(alkylphénoxy) méthanes de formule I



5

dans laquelle R, R₁ et R₂ représentent un atome d'hydrogène ou un reste alkyle, l'un au moins de ces substituants étant un reste alkyle linéaire ou ramifié possédant entre trois et dix atomes de carbone, et compositions contenant ces composés.

2.- Le di-(4-sec.butylphénoxy) méthane selon la revendication 1.

3.- Le di-(2,5-diisopropylphénoxy) méthane, le di-(2,6-diisopropylphénoxy) méthane et le di-(3,5-diisopropylphénoxy) méthane selon la revendication 1.

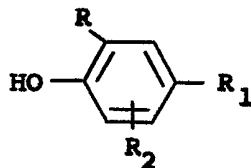
4.- Le di-(2-isopropylphénoxy) méthane et le di-(3-isopropylphénoxy) méthane selon la revendication 1.

5.- Le di-(4-ter.amylphénoxy) méthane selon la revendication 1.

6.- Le di-(2,4-diméthyl-6-ter.butylphénoxy) méthane selon la revendication 1.

7.- Le di-(2,4,6-triisopropylphénoxy) méthane selon la revendication 1.

8.- Procédé de préparation des composés selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on fait réagir un alkylphénol de formule :

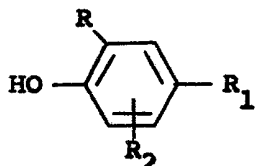


30

dans laquelle R, R₁ ou R₂ représentent un atome d'hydrogène ou un reste alkyle, l'un au moins de ces substituants étant un reste alkyle linéaire ou ramifié possédant entre trois et dix atomes de carbone, sur le chlorure de méthylène

en présence d'hydroxyde alcalin ou alcalino-terreux, d'un catalyseur et éventuellement d'un solvant, à une température comprise entre 0 et 100°C.

- 9.- Procédé de préparation des composés selon la
 5 revendication 1, caractérisé par le fait que l'on fait réagir des mélanges d'alkylphénols de formule :



- 10 (dans laquelle R, R₁ ou R₂ représentent un atome d'hydrogène ou un reste alkyle, l'un au moins de ces substituants étant un reste alkyle linéaire ou ramifié possédant entre trois et dix atomes de carbone) sur le chlorure de méthylène en présence d'hydroxyde alcalin ou alcalino-terreux,
 15 d'un catalyseur et éventuellement d'un solvant, à une température comprise entre 0 et 100°C et que l'on sépare les composés obtenus.

- 10.- Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé par le fait que le catalyseur est un sel
 20 d'ammonium ou de phosphonium, ou bien un polyéther, un éther de polyglycol ou un "éther couronne".

- 11.- Utilisation comme fluide diélectrique, dans des compositions d'huiles isolantes, d'au moins un composé selon la revendication 1, éventuellement en mélange avec
 25 d'autres fluides diélectriques connus en soi.