



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 26.07.79 (P. 217 387)

Pierwszeństwo: 27.07.78 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 08.04.80

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1985

Int. Cl⁸

C07C 25/18
H01B 3/24

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, Courbe-
voie (Francja)

Sposób wytwarzania nowych chlorowanych w pierścieniu związków alkiloaromatycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych ciekłych dielektryków o ogólnym wzorze 1, w postaci chlorowanych w pierścieniu związków alkiloaromatycznych o ogólnym wzorze 1, w którym n, x, y oraz z oznaczają liczbę 1 lub 2. Produkty na bazie związków wielochlorodwufenylo-
5 wnych były dotychczas szeroko stosowane w dziedzinie izolowania urządzeń elektrycznych, ponieważ oprócz właściwości elektrycznych łączą w sobie zalety pozwalające na użytkowanie ich jako ciekłe dielektryki, a mianowicie bardzo dobrą od-
10pornosć na temperaturę i hydrolizę, brak lub bardzo niewielką zdolność do zapalenia się, niewielką prężność par oraz niską cenę.

Jednakże brak zdolności do biodegradacji doprowadza do nagromadzenia się tych produktów w środowisku, co poważnie ogranicza ich zakres stosowania i było powodem, że niektóre kraje wprowadziły całkowity lub częściowy zakaz ich używa-
15nia.

Ponadto w bardzo niskiej temperaturze wykazują one szybki spadek właściwości dielektrycznych co utrudnia ich stosowanie w warunkach wielkich chłódów.

Jako ciekłe dielektryki proponowano także inne związki, na przykład estry opisane w opisie patentowym francuskim nr 2 322 435, jednak estry te są mało użyteczne, ponieważ są łatwopalne. Je-
20żeli zaś chodzi o wielochlorowielofenylalkany opisane w opisie patentowym francuskim nr 2 273 351,

2

to wytwarza się je z dwuhalogenków alkanów, na przykład z 1,1-dwuchloroetanu, co z ekonomicznego punktu widzenia nie przedstawia korzyści.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że wychodząc z pro-
25stego i taniego surowca, a mianowicie z chlorotoluenu lub chloroksylenów możliwe było otrzymanie związków nie posiadających pierścienia dwufenylo-
30wego i mających właściwości pozwalające na korzystne zastąpienie tymi produktami związków wielochlorodwufenylo-
35wowych w ich zastosowaniach dielektrycznych bez występowania niedogodności. Istotnie bowiem nieobecność pierścienia dwufenylo-
40wego oraz obecność rodników alkilowych w pierścieniach aromatycznych daje efekt korzystny dla zdolności biodegradacji (patrz co do tego artykuł G. Sundstroma, K. Olie i O. Hutzin-
45gera w „Chemosphère” nr 213, strony 103—109, 1977).

Ponadto stwierdzono, że powyższe produkty mia-
50ły w porównaniu ze związkami chlorodwufenylo-
55wymi znacznie lepsze właściwości elektryczne w bardzo niskich temperaturach, co czyni je szczególnie przydatnymi w ekstremalnych warunkach użytkowania.

Ponadto powyższe związki wykazują podwyższony moment dipolowy i dobrą trwałość chemiczną, jeżeli związki te są poddawane działaniu chemicz-
60nemu lub działaniu silnego pola elektrycznego, oraz dobrą odporność na zapalenie lub na pożar, co czyni je składnikami do wyboru na ciecz izolują-
65-

ce, dające się zastosować w szczególności do transformatorów.

Właściwości te wyrażają się przez zwiększoną stałą dielektryczną lub przenikalność dielektryczną w szerokim zakresie temperaturowym, pokrywającym normalny przedział stosowania cieczy dielektrycznych oraz przez bardzo niską współczynnik strat dielektrycznych.

Związki według wynalazku można przedstawić wzorem ogólnym 1, w którym $n = 1$ lub 2 , z oraz $x = 1$ lub 2 zaś $y = 1$ lub 2 , przy czym jeśli $y = 1$, to oznacza, że zostały użyte chlorotolueny, a przypadek $y = 2$ odpowiada użyciu chloroksylenów.

Związki te otrzymuje się wychodząc z izomeru chlorotolenu lub chloroksyleny lub z mieszaniny tychże izomerów, które poddaje się chlorowaniu rodnikowemu inicjowanemu w sposób klasyczny, to znaczy bądź fotochemicznie bądź w obecności inicjatora rodnikowego. Reakcję tę można przeprowadzać w temperaturze pomiędzy 0° i 150°C , a korzystnie pomiędzy 20 i 100°C .

Do otrzymanej w ten sposób mieszaniny dodaje się wtedy katalizatora Friedel-Craftsa, na przykład AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 . Pomiedzy utworzonymi chlorami chlorobenzylu lub metylochlorobenzylu i nadmiarem chlorotolenu lub chloroksylenów następuje kondensacja według załączonego schematu.

Reakcja ta przebiega w temperaturze pomiędzy 20 i 100°C , a w zależności od nadmiaru obecnych chlorotolenu lub chloroksylenów stosunek produktu, w którym $n = 1$ jest większy lub mniejszy, przy czym duży nadmiar chlorotolenu lub chloroksylenów sprzyja uzyskaniu produktu, w którym $n = 1$. Po rozłożeniu katalizatora i przemyciu fazy organicznej mieszaninę poddaje się destylacji i odzyskuje się nieprzereagowane chlorotolueny lub chloroksyleny, które można zawrócić w obieg do następnej operacji.

Mieszaninę produktów, w których $n = 1$ lub 2 oddziela się wtedy przez destylację.

Otrzymane w reakcji surowe związki zostają poddane wstępnemu oczyszczaniu za pomocą substancji alkalicznych (NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 lub analogiczne związki wapnia lub potasu) w temperaturze od 20 do 350°C , a korzystnie pomiędzy 200 i 250°C , w czasie, który zmienia się w zależności od obranej temperatury. Czasem może być korzystna następna destylacja.

Następująca po tej obróbce wstępnej faza oczyszczania polega na zastosowaniu ziemi folerskiej lub aktywowanego tlenku glinu, bądź samych, bądź w mieszaninie według specyficznych metod znanych w zakresie cieczy dielektrycznych.

Korzystne może być również dodanie stabilizatorów typu epoksydowego lub innego rodzaju jak np. czterofenylocyny lub związków antrachinowych, stosowanych w prądzie stałym. Te środki pomocnicze są na ogół akceptorami kwasu solnego i dodawane są w ilościach zmiennych od $0,001$ do 10% a korzystnie od $0,01$ do $0,3\%$.

Oprócz tego, jeśli ciecz dielektryczną stosuje się jako płyn izolujący dla transformatorów, możliwe jest, a czasem korzystne zmieszać ją bez uszczerbku dla jej dobrej jakości ze związkami o wzorze

ogólnym 2, w którym $a = 2$ do 4 , $b = 0$ do 2 , zaś R oznacza alifatyczny rodnik węglowodorowy, zawierający od 1 do 3 atomów węgla.

Spośród związków odpowiadających temu wzorowi ogólnemu stosuje się zazwyczaj trójchloro- lub czterochlorobenzeny wykazujące dość ograniczoną prężność par i które można wprowadzać w stosunku od 20% aż do 60% wagowych mieszaniny. Następujące przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jednakże jego zakresu.

Przykład I. W reaktorze o pojemności 6 litrów, zaopatrzonym w mieszało, przewód do zasilania chlorem oraz w lampę sktyniczną Philip TLADK o mocy 30W umieszcza się 5080 g (40 moli) ortochlorotolenu. W ciągu 4 godzin wprowadza się 568 g (8 moli) gazowego chloru utrzymując temperaturę 70°C .

Następnie z reaktora odbiera się produkt reakcji za wyjątkiem 100 ml , do których dodaje się 16 g FeCl_3 . Potem odebrany produkt dodaje się w ciągu 2 godzin utrzymując temperaturę 30°C . Po zakończeniu reakcji ogrzewa się go jeszcze w ciągu 15 minut w temperaturze 100°C . Uzyskany produkt przemywa się, mieszając, 1 litrem 10% roztworu wodnego kwasu silnego, a następnie dwa razy jednym litrem wody.

Otrzymaną w ten sposób fazę organiczną destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem 1885 Pa aż do maksymalnej temperatury 200°C u dołu kolumny. Odzyskuje się pierwszą frakcję 2950 g ortochlorotolenu, która destyluje w temperaturze około 45°C .

Drugą frakcję (produkt A) destylującą do temperatury 200°C i wynoszącą 1320 g stanowi produkt o wzorze ogólnym 1, w którym $n=1$. Zmniejszając ciśnienie do $13,33\text{ Pa}$ otrzymuje się drugą frakcję o wadze 480 g (produkt B) destylującą w temperaturze pomiędzy 210 i 245°C , którą stanowi produkt o wzorze 1, w którym $n=2$. W kolbie pozostaje 140 g produktów ciężkich o wzorze 1, w którym $n>2$.

Produkt A ma następujące cechy charakterystyczne: gęstość (20°C) = $1,210$; lepkość (20°C) = $15,17\text{ mm}^2/\text{s}$; współczynnik załamania światła = $1,595$; temperatura zamarzania = $<-50^\circ\text{C}$; zawartość chloru = $28,1\%$ (teoretycznie $28,3\%$).

Produkt ten oczyszcza się następnie poprzez dodanie 2% wagowych Na_2CO_3 i ogrzewanie w temperaturze 200°C w ciągu 4 godzin, a następnie przez destylowanie w tej temperaturze pod ciśnieniem $1999,5\text{ Pa}$.

Do produktu tego po obróbce zazwyczaj stosowanej w przypadku materiałów dielektrycznych (zetknięcie z aktywowanym tlenkiem glinu i sączenie) dodaje się $0,1\%$ czterofenylocyny, będącej klasycznym stabilizatorem produktów dielektrycznych.

Stałą dielektryczną ϵ tego produktu mieszano według normy ASTM D 924 w różnych temperaturach i dla różnych częstotliwości w wyniku czego uzyskano krzywą przedstawioną na fig. 1. Dla porównania przeprowadzono takie same pomiary z trójchlorodwufenylem traktowanym w ten sam sposób. Wyniki przedstawia krzywa na fig. 2. Dla trójchlorodwufenylu zauważa się spadek war-

tości ϵ począwszy od -10°C przy częstotliwości 300 kHz. W przypadku produktu A spadek ten obserwuje się dopiero począwszy od -50°C przy częstotliwości 300 kHz.

Porównanie przebiegu współczynnika strat dielektrycznych ($\text{tg } \delta$) (fig. 3 i 4) (pomiar według normy ASTM D 924) w zależności od temperatury dla różnych częstotliwości wykazuje wreszcie znaczną różnicę zachowywania się produktu A (fig. 3) w stosunku do trójchlorodwufenylu (fig. 4).

W przypadku produktu A zespół krzywych jest przesunięty w kierunku niskich temperatur. Jest tak, że dla częstotliwości 50 Hz współczynnik strat dielektrycznych wykazuje szybki wzrost począwszy od -10°C dla trójchlorodwufenylu, natomiast w przypadku produktu A nie osiąga się minimum nawet przy temperaturze -50°C .

Inne właściwości produktu A są bardzo zbliżone do właściwości trójchlorodwufenylu, jak to wykazuje tablica 1.

Tablica 1

	Produkt A	Trójchlorodwufenyl
Temperatura mięknięcia (ASTM D 7)	$< -50^{\circ}\text{C}$	-20°C
Lepkość w 20°C	$0,15 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$	$0,65 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
Oporność właściwa w 90°C (ASTM D 1169)	$7 \cdot 4 \cdot 10^{12} \text{ om} \cdot \text{cm}$	$10^{12} \text{ om} \cdot \text{cm}$
Wytrzymałość dielektryczna na przebicie (VDE 0370)	$320 \text{ KV} \times \text{Xcm}$	$200 \text{ KV} \times \text{Xcm}$
Temperatura zapłoniczenia	bez znaczenia	bez znaczenia
Temperatura zapłonu	178°C	178°C

Przykład II. Postępuje się tak, jak w przykładzie I z tym, że ortochlorotoluen zastępuje się mieszaniną izomerów dwuchlorotoluenu.

Po fotochemicznym chlorowaniu i kondensacji z nadmiarem dwuchlorotoluenu przeprowadza się destylację aż do frakcji głównej destylującej pomiędzy 230 i 255°C pod ciśnieniem 1733 Pa i utworzonej przez mieszaninę izomerów odpowiadających wzorowi ogólnemu 1, w którym $n=1$ i $x=z=2$.

Uzyskany w ten sposób produkt ma gęstość $1,372$ w temperaturze 20°C oraz zawartość chloru $43,9\%$ (w teorii $44,4\%$).

Przykład III. Postępuje się tak samo, jak w przykładzie I z tym, że ortochlorotoluen zastępuje się parachlorotoluenem. Po reakcji otrzymuje się w wyniku destylacji frakcję główną przechodzącą w temperaturze między 200 i 225°C pod ciśnieniem 2799 Pa .

Produkt ten jest mieszaniną izomerów mających wzór ogólny 1, w którym $n=1$ i $x=z=1$. Gęstość produktu w temperaturze 20°C wynosi $1,207$ a zawartość chloru $28,0\%$ (w teorii $28,3\%$). Druga frakcja z destylacji przechodząca w temperaturze po-

między 200 i 250°C pod ciśnieniem $13,33 \text{ Pa}$ odpowiada wzorowi ogólnemu 1, w którym $n=2$ i $x=z=1$.

Przykład IV. Sposób postępowania z przykładu I zastosowany do mieszaniny 50% ortochlorotoluenu i 50% parachlorotoluenu pozwala wyodrębnić frakcję destylującą w temperaturze pomiędzy 200 i 230°C pod ciśnieniem 2666 Pa i utworzoną z mieszaniny izomerów odpowiadających wzorowi ogólnemu 1, w którym $n=1$ i $x=z=1$. Gęstość tego produktu wynosi $1,207$, a zawartość chloru $27,9\%$ (w teorii $28,3\%$). Temperatura zamarzania jest niższa od -25°C . Druga frakcja, destylująca w temperaturze od 200 do 270°C pod ciśnieniem $13,33 \text{ Pa}$ odpowiada takiemu wzorowi ogólnemu 1, w którym $n=2$ i $x=z=1$.

Przykład V. W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło, urządzenie do chłodzenia i ogrzewania, urządzenie do wprowadzania chloru oraz do usuwania kwasu solnego przez chłodnicę i w lampę aktywną umieszcza się $6,8 \text{ kg}$ dwuchlorotoluenów, otrzymanych przez ograniczone chlorowanie toluenu w obecności FeCl_3 w temperaturze 50°C . Zawartość ogrzewa się do temperatury 80°C i wprowadza chlor w stosunku 100 g/h . Po upływie pięciu godzin reakcja jest zakończona.

Mieszaninę odgazowuje się za pomocą azotu i przelewa się do wkraplacza za wyjątkiem około 500 ml , do których dodaje się 16 g FeCl_3 . Następnie odebrany produkt ponownie wprowadza się w ciągu 2 godzin do reaktora utrzymując temperaturę $80-100^{\circ}\text{C}$. Następuje obfite wywiązywanie się kwasu solnego. Temperaturę utrzymuje się w ciągu 2 dodatkowych godzin. Uzyskaną mieszaninę przemysła się najpierw gorącą, a potem zimną wodą i nadmiar dwuchlorotoluenów destyluje się na kolumnie o 30 półkach pod ciśnieniem 33325 Pa , które następnie obniża się do 1333 Pa .

Tablica 2

	Mieszanina wg przykładu	Askarel typu D
Gęstość w 20°C	$1,409$	
Temperatura mięknięcia	$< -55^{\circ}\text{C}$	$< -35^{\circ}\text{C}$
Lepkość w temp. 20°C	$0,08 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$	$0,18-0,20 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
Temperatura zapłoniczenia	$130-145^{\circ}\text{C}$	$130-145^{\circ}\text{C}$
Temperatura zapłonu	bez znaczenia	bez znaczenia
Wytrzymałość dielektryczna na przebicie	280 KV/cm	$>200 \text{ KV/cm}$
Oporność właściwa (500 V) w 90°C	$10^{12} \text{ om} \times \text{cm}$	$>10^{12} \text{ om} \times \text{cm}$
$\text{Tg } \delta \times 100$ ($90^{\circ} - 50 \text{ Hz}$)	<5	<2
Stała dielektryczna ($90^{\circ} - 50 \text{ Hz}$)	$4,4$	$4,0-4,1$

Wyodrębnia się frakcję zawierającą 2240 g produktu o temperaturze wrzenia od 210 do 240°C. Produkt ten zawiera 44,3% chloru i odpowiada wzorowi 3. Do tak odebranej frakcji dodaje się 1833 g (bądź 45% uzyskanej mieszaniny) handlowego trójchlorobenzenu składającego się z mieszaniny następujących izomerów: 63% 1,2,3-trójchlorobenzenu, 36% 1,2,4-trójchlorobenzenu i 1% czterochlorobenzenu.

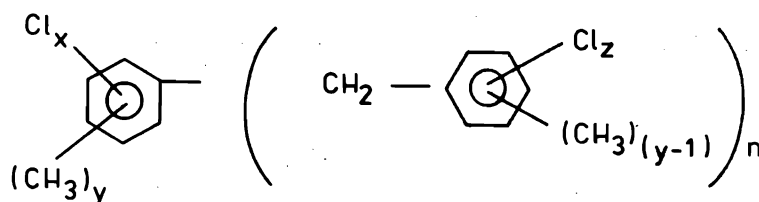
Potem dodaje się 4 g czterofenylocyny. Po klasycznym oczyszczeniu dielektrycznym za pomocą kolejnego traktowania aktywowanym tlenkiem glinu przeprowadza się pomiar właściwości fizycznych i dielektrycznych mieszaniny, które porównuje się z właściwościami mieszaniny złożonej z 70% Askarelu (klasycznej mieszaniny polichlorodwufenyli) i 30% trójchlorobenzenu. Wyniki podano w tablicy 2.

Wykresy na fig. 5 i 6 przedstawiają różnice pomiędzy mieszaniną otrzymaną w tym przykładzie

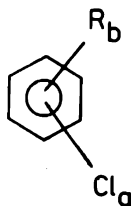
i Askarelem typu D pod względem zależności współczynnika strat dielektrycznych od temperatury i częstotliwości, a wykresy na fig. 7 i 8 — różnice pomiędzy stałymi dielektrycznymi w odniesieniu do tych samych produktów.

Zastrzeżenie patentowe

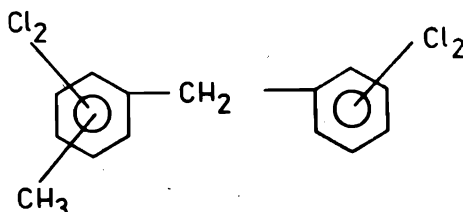
Sposób wytwarzania nowych chlorowanych w pierścieniu związków alkiloaromatycznych o wzorze 1 będących ciekłymi dielektrykami, w którym n, x, y oraz z oznaczają liczbę 1 lub 2, **znamienny tym**, że izomer lub mieszaninę izomerów chlorotoluenu lub chloroksylenu albo ich mieszaniny, poddaje się częściowemu chlorowaniu rodnikowemu, a następnie w obecności katalizatora typu Friedel-Craftsa przeprowadza się kondensację utworzonych chlorków chlorobenzylu lub metylochlorobenzylu z nadmiarem chlorotoluenów lub chloroksylenów.



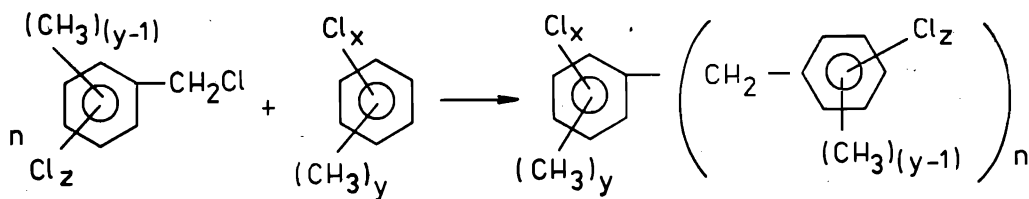
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



SCHEMAT

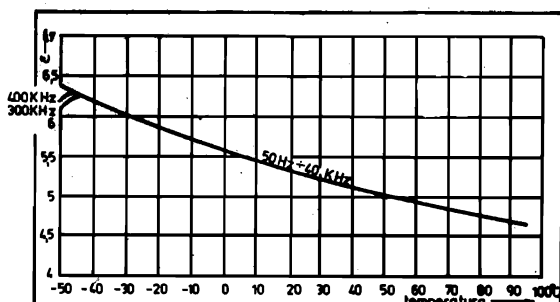


Figura 1-Siła dielektryczna w funkcji temperatury (produkt A z przykładu I)

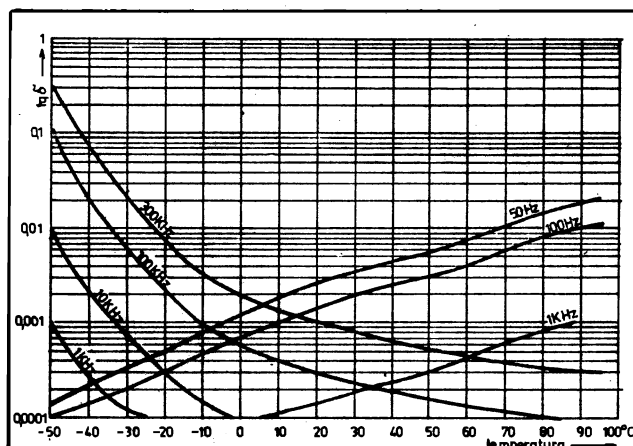


Figura 3-Współczynnik strat w funkcji temperatury (produkt A)

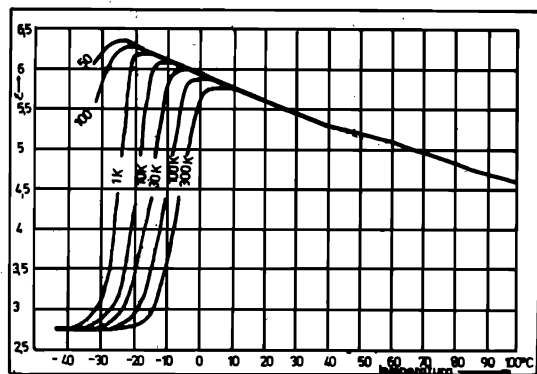


Figura 2-Siła dielektryczna w funkcji temperatury (trójchlorodwufenyl)

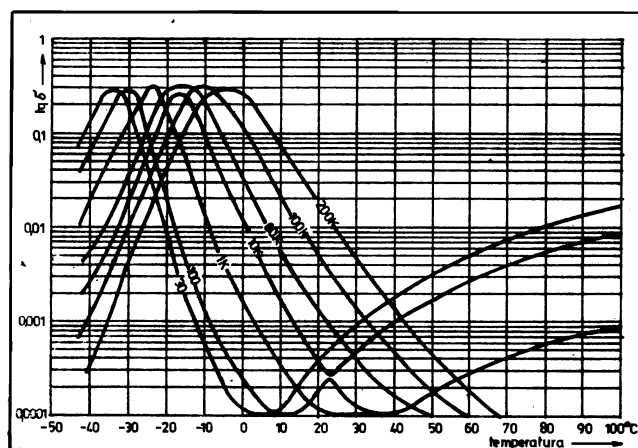


Figura 4-Współczynnik strat w funkcji temperatury (trójchlorodwufenyl)

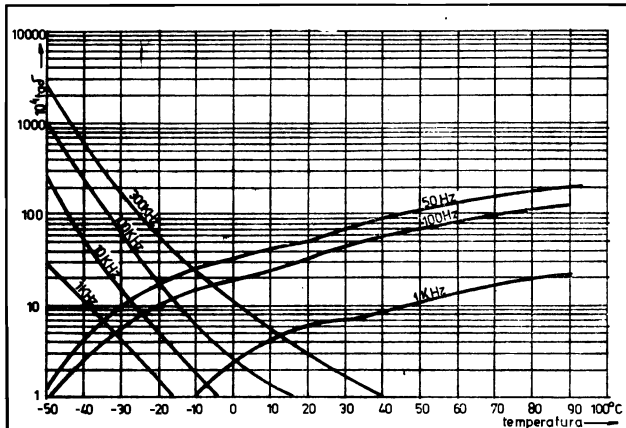


Figura 5 – Współczynnik strat w funkcji temperatury i częstotliwości
(produkt do przyktadu V)

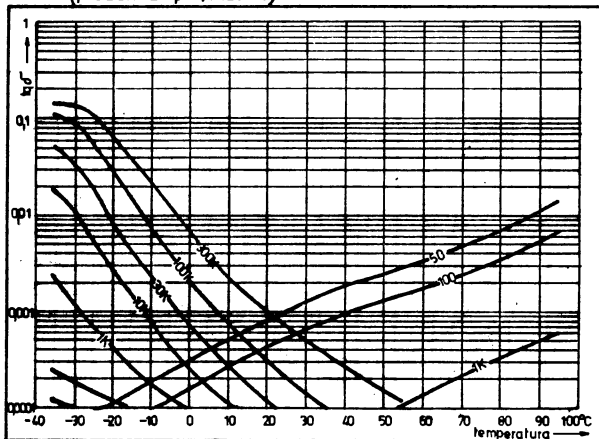


Figura 6 – Współczynnik strat w funkcji temperatury i częstotliwości
(Askarel typ D)

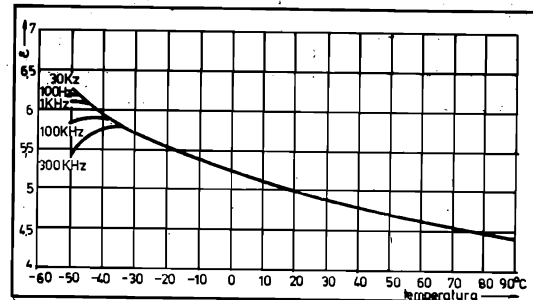


Figura 7 – Stała dielektryczna w funkcji temperatury
i częstotliwości
(produkt z przyktadu V)

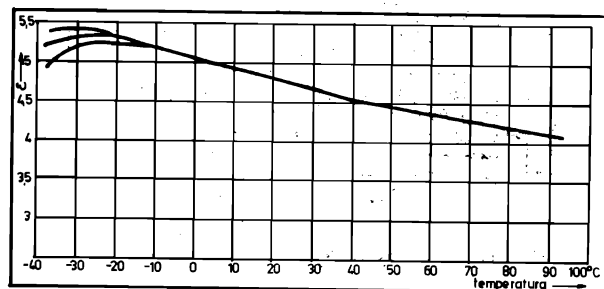


Figura 8 – Stała dielektryczna w funkcji temperatury
i częstotliwości
(Askarel typ D)