

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C10M 105/06
C10M 105/52
C10N 40/16
C10N 70/00

(45) 공고일자 1993년06월22일
(11) 공고번호 93-005531

(21) 출원번호	특1990-0016202	(65) 공개번호	특1991-0008113
(22) 출원일자	1990년10월12일	(43) 공개일자	1991년05월30일
(30) 우선권주장	13451 1989년10월12일 프랑스(FR)		
(71) 출원인	소시에떼 아또상 앙리 니일 프랑스공화국 92800 뷔또 라 데팡스 10 꾸르 미술레 4에 8		

(72) 발명자 레이몽 고평데르
프랑스공화국 38220 비지이 아브뉴 드 베나리아 르 로세
노엘르 베르제르
프랑스공화국 69130 에펠리 샤리에르 블랑슈 프렌스 4
베에르 제
프랑스공화국 69370 썩 디디에르 오 몽 또르 로까르 데 몽 또르 89
자끄 케르베날
프랑스공화국 69005 리용 뤼 에. 로까르 134
(74) 대리인 이준구

심사관 : 정낙승 (특허공보 제3309호)

(54) 유전성 유체의 합성방법

요약

내용 없음.

명세서

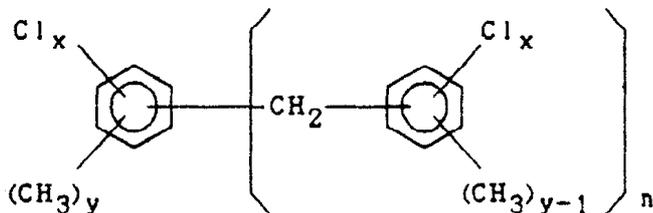
[발명의 명칭]

유전성 유체의 합성방법

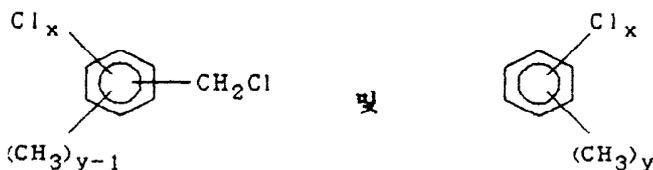
[발명의 상세한 설명]

본 발명은 유전성 유체의 합성방법에 관한 것으로, 더욱 특별하게는 염화제2철에 의해 촉매되는 프리델-크라프트 유형의 축합을 포함하는 방법의 개량에 관한 것이다.

유럽특허출원 EP 8,251호에는, 하기식 :



(식중에서, n, x, y 및 z는 1 또는 2임) 유전성 액체가 개시되어 있다. 이들 생성물은 프리델-크라프트 축합의 존재하에



(식중에서, n, x, y 및 z는 상기와 동일한 의미를 가짐)를 축합시킴으로써 제조할 수 있다. 축합 후

에, 예를 들어 묶은 염산 수용액을 가함으로써, 촉매를 파괴시키고, 이어서 유기상을 세척한다. 이 출원인은, 만일 염화제2철을 프리델-크라프트 촉매로서 사용한다면, 촉매를 파괴시키고 세척하는 것이 불필요하다는 것, 즉 촉매의 파괴 및 세척단계가 생략되어진 예비공정이 끝나면 파괴 및 세척을 갖는 종래의 방법을 사용하여 제조되어진 것처럼 동일한 성질을 가지는 유전성 액체를 수득한다는 것을 발견하였다.

다른 한편으로는, 만일 다른 촉매, 예를 들어 염화 알루미늄을 사용한다면, 상기 파괴 및 세척을 없앨 수 없다. 실제로, 만일 상기 단계를 생략한다면, 수득된 생성물은 유전성 유체로 사용하기에 부적절하다. 따라서 이러한 발견은 주요한 기술적 문제점을 해결할 수 있게 해준다. 실제로, 프리델-크라프트 촉합 촉매의 파괴는 대부분의 경우에 수용액을 사용하여 수행된다. 따라서 유기 생성물을 함유하는 수용액이 수득되며, 비록 유기 생성물의 양이 적더라도, 상기 수용액은 배출시키기 전에 처리되어야 한다.

유럽특허출원 EP 136,230호에는, 벤질클로라이드 $C_6H_5CH_2Cl$ 및 벤질리덴 클로라이드 $C_6H_5CHCl_2$ 를 프리델-크라프트 촉매의 존재하에 톨루엔과 축합시킴으로써 수득되는 폴리아릴알칸 올리고머인 유전성 유체가 기술되어 있다. 출원인은 상술한 특허출원 EP 8,251호의 방법의 경우에서와 동일한 발견을 하였는데, 즉 염화제2철을 사용한다면 세척단계를 생략하고 그럼에도 불구하고 유전체 용도에 적절한 유체를 제조할 수 있음을 발견하였다.

본 출원인은 프리델-크라프트 유형의 축합을 사용하여 유전성 유체를 합성하는 특히 간단한 방법을 발견하였다.

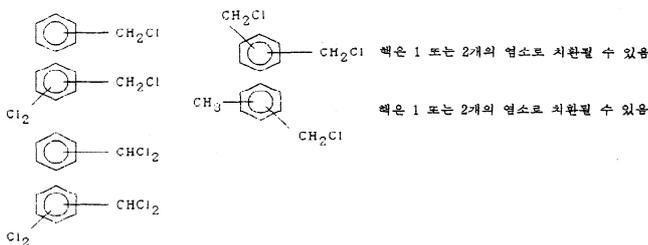
따라서 본 발명은 하기의 연속 단계 : (a) 방향족 할라이드 및 방향족 화합물을 촉매인 염화제2철의 존재하에 축합시키고, (b) 촉매를 중화 또는 세척이나 또는 이들 수단의 임의의 조합에 의하여 제거하고, (c) 경우에 따라서는 과량의 반응물을 증류하고, (d) 모든 축합 생성물 또는 이들 중의 적어도 하나 이상을 증류하고, 이어서 유전성 유체로서 콘디셔닝시키는 단계로 구성되며, 개량은 단계 b 를 제거함에 있는 유전성 유체의 합성방법을 제공한다.

단계 a~d의 방법은 공지이며 ; 예를 들면 특허출원 EP 8,251호에 기술되어 있다. 단계 a에서의 축합은 프리델-크라프트 반응이다.

방향족 할라이드로는, 예를 들면, 벤질 부위에서 알칼 사슬에 적어도 하나의 할로겐을 함유하는 알킬벤젠 또는 (폴리아릴) 벤젠이 있으며, 벤젠핵이 할로겐화 알킬 사슬 이외에도 할로겐, 탄소원자수 3 이하의 알킬 또는 니트릴 또는 NO_2 기로 치환되는 것도 가능하다.

적어도 하나의 할로겐을 가지는 알킬사슬들은 동일 또는 상이할 수 있으며, 3 이하 탄소원자를 가질 수 있다

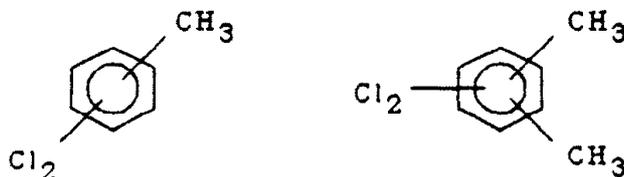
이들 방향족 할라이드는 예를 들면 하기식의 생성물들이다.



상술한 방향족 할라이드를 방향족 화합물과 축합시킨다.

이들 방향족 화합물로는, 예를 들면 동일하거나 상이하며 탄소원자수 8 이하의 알킬기, 할로겐 또는 니트릴 또는 NO_2 기 중의 하나 또는 그 이상으로 치환될 수 있는 벤젠이 있다.

방향족 화합물은 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 또는 하기식 : 의 생성물이다.



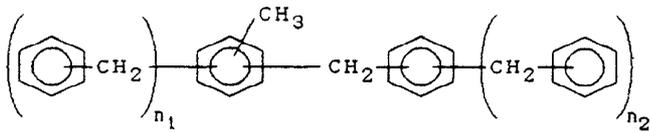
실제적으로, 단계 a에서의 축합은 50°C 내지 150°C의 온도에서 일어난다. 염화제2철의 양은 보통 반응물질의 50ppm 내지 1%중량이다.

과량의 방향족 할라이드 또는 과량의 방향족 화합물을 상기 단계 a에서 사용할 수 있다. 여러 반응물들의 비율에 따라, 상이한 축합 생성물들이 수득되는데, 이것은 혼합물 그 자체이다. 대부분의 경우에, 과량의 반응물을 증류제거(단계 c)해야 할 필요가 있는데, 그 이유는 이들 물질은 심지어 축합 생성물을 갖는 혼합물이지만, 유전성질을 가지지 않거나 과도하게 높은 휘발성으로 인해 유전체로서 사용할 수 없기 때문이다.

모든 또는 적어도 하나의 축합 생성물(들)은 단계 d에서 회수된다. 실제로 생성물의 혼합물이 축합(단계 a) 동안에 빈번하게 수득된다.

예를 들면, 벤질 클로라이드를 톨루엔과 축합시킬 때, 하기 식의 이성체들의 혼합물인 올리고머 A가

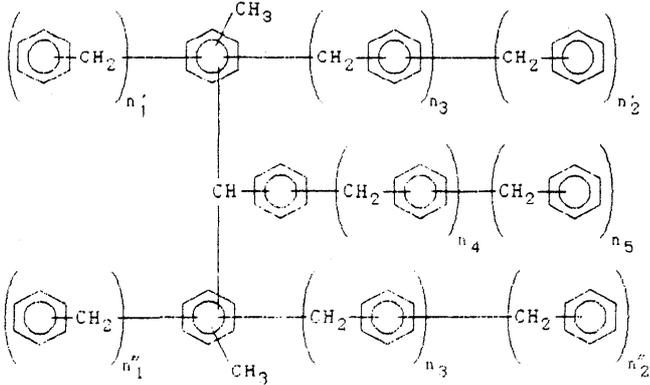
수득된다.



(상기 식에서, n_1 및 n_2 는 0, 1 또는 2이고, n_1+n_2 은 3 또는 그 이하이다.)

혼합물은 n_1 및 $n_2=0$ 인 모노벤질톨루엔(MBT)로 칭해지는 축합 생성물, 그리고 n_1 및 $n_2=1$ 인 디벤질톨루엔(DBT)로 칭해지는 생성물을 함유할 수 있다.

예를 들면, 벤질리덴 클로라이드 $C_6H_5CHCl_2$ 를 톨루엔 및 DBT와 축합시킬 때, 하기식의 이성체들의 혼합물인 올리고머 B가 수득된다.



(상기 식에서, n'_1 , n''_1 및 n_4 는 0, 1 또는 2이며, n'_2 , n''_2 , n_3 , n'_3 및 n_5 는 0 또는 1이며, $n'_1+n''_1+n'_2+n''_2+n_3+n'_3+n_4+n_5$ 의 합이 2 이하임은 당연하다.)

$C_6H_5CH_2Cl$ 및 $C_6H_5CHCl_2$ 의 혼합물을 톨루엔과 축합시킬 때, 올리고머 A 및 B의 혼합물이 수득된다.

단계 d에서, 원하는 이성체 또는 이성체 혼합물을 증류로 분별한 다음, 유전성 유체로서 콘디셔닝시킨다. 유전체 사용을 위한 생성물의 콘디셔닝은 그 자체로 공지되어 있는데 ; 유럽특허출원 EP 8,251호의 제4면을 참조한다. 그것은 20 내지 350°C의 온도에서 NaOH, Na_2CO_3 또는 유사한 칼슘 또는 칼륨 화합물과 같은 알칼리를 사용하는 예비 정제 리로 구성된다. 후속되는 증류가 때때로 유리할 수 있다. 상기 예비처리 후에, 하기 정제단계는 탈색도 또는 활성화 알루미나 중 어느 것을 유전성 유체 분야에서 공지된 특정한 기법에 따라서 그 자체로 또는 혼합하여 사용함에 있다.

유사하게로는, 에폭사이드 유형 또는 예를 들어 테트라페닐주석 또는 안트라퀴논계 화합물과 같은 다른 종류의 안정화제를 가하는 것이 유리할 수 있다.

단계 a에서 방향족 할라이드의 혼합물을 방향족 화합물의 혼합물과 축합시키는 것은 본 발명으로부터의 이탈을 구성하는 것은 아니다.

만일 방향족 할라이드가 해당 방향족 화합물로부터, 예를 들면 벤질클로라이드 및 톨루엔 또는 메틸벤젠 클로라이드($CH_3C_6H_4CH_2Cl$) 및 크실렌으로부터 유도된다면, 그러면 방향족 화합물의 부분 할로겐화를 단계 a의 상향류에서 수행할 수 있다. 방향족 할라이드 및 방향족 화합물의 혼합물을 이렇게 수득하고, 여기에 염화제2철을 가하여 방법의 단계 a를 수행하는 것이 충분하다.

[실시예 1]

회전식 교반기 및 콘덴서를 장치한 반응기에서, 6몰의 벤질 클로라이드를 4시간에 걸쳐서 35g의 $FeCl_3$ 를 함유하는 30몰의 톨루엔에 105°C의 온도에서 쏟아낸다. 벤질 클로라이드의 도입이 끝나면 반응물질을 105°C에서 1시간 30분 동안 더 유지시킨다. 그런 다음 전체를 단일 증류시키며, 이것은 하기를 분별할 수 있게 한다.

(a) 미반응 톨루엔, 15mmHg의 진공하 및 105°C의 바닥 온도, 수집된 톨루엔은 무색이며, 크로마토그래피 분석에 따르면 순도가 99% 이상이며, 2ppm 이하의 철을 함유한다.

(b) 상술한 올리고머 A, 이것은 105~263°C에서 15mmHg의 진공하에 증류된다. 수득된 생성물(900g)은 약간 황색이며, 하기 조성을 갖는다.

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

화합물 $n_1+n_2=0$ o/m/p=42.7/6.6/50.7의 비율인 벤질톨루엔 이성체 혼합물만으로 구성된다.

유전성질을 측정하였으며, 실시예 7의 표의 컬럼 7.1에 기재한다.

동일한 방식으로 수득되지만, 벤질 클로라이드와의 반응이 끝날 때 유기상에 대하여 하기 세척조작 :

2×1000cc의 3% 염산

3×1000cc의 물

을 수행하는 생성물은, 그의 성질을 실시예 7의 표의 컬럼 7.2에 기재되어 있는 생성물로 결과된다.

유전성질에는 어떠한 차이도 없음을 알 수 있다.

[실시예 2](본 발명에 따르지 않음)

실시예 1에서와 동일하게 벤질 클로라이드와 톨루엔의 축합 조작을 수행하지만, 염화제2철 대신에 35g의 염화알루미늄을 사용한다. 벤질 클로라이드와의 반응이 끝나면, 반응 혼합물을 실시예 1에서처럼 단일 증류를 이행시키는데, 이것은 하기 생성물들을 산출한다.

(a) 미반응 톨루엔, 15mmHg의 진공하 및 105℃의 바닥 온도.

이 톨루엔은 황색이며, 3.2ppm의 알루미늄을 함유한다. 크로마토그래피 분석은 이 톨루엔이 매우 불순하며 특히 상당량의 벤젠 및 크실렌을 함유함을 보여준다.

(b) 온도를 서서히 올리면서 더 높은 진공에서 중질 생성물의 증류를 계속한다. 연속 분해가 발생하여 벤젠, 톨루엔 및 크실렌이 형성되어 진공을 만드는데 어려움이 있기 때문에, 이 증류는 매우 어렵다.

볼과 300g의 매우 강하게 착색된 생성물을 수득하는데, 17ppm의 알루미늄을 함유하며 하기 조성을 갖는다 :

벤젠	1.3%
톨루엔	16.0%
크실렌	7.0%
디페닐메탄	7.5%
벤질톨루엔	34.0%
벤질크실렌	22.0%

상기 생성물은 유전체 용도에서 명백하게 불안정하다. 게다가 매우 다량의 생성물이 증류 플라스크 내에 회수할 수 없는 치밀한 블록의 형태로 잔류한다.

결론적으로, 염화알루미늄을 사용하여 축매되는 톨루엔 벤질화의 조질의 생성물은 축매를 제거할 수 있는 예비 세척없이 증류할 수 없다.

[실시예 3]

톨루엔의 포토클로리네이션(photochlorination)의 조질의 생성물을 순수한 벤질 클로라이드 대신에 사용하는 것 이외에는, 본 발명의 실시예 1에서처럼 조작을 수행한다. 이를 위하여, 6몰의 염소를 24몰의 톨루엔내에 광화학적 조사 하에 90℃의 온도에서 도입한다. 35g의 FeCl₃를 함유하는 12몰의 톨루엔내에 105℃에서 반응 생성물을 조금씩 도입한다. 반응이 끝나면, 합물을 실시예 1에서처럼 증류하여, 다음을 분별할 수 있다.

(a) 순도 99% 이상의 미반응 톨루엔, 이것을 새로운 합성조작에 직접 사용할 수 있다 ;

(b) 상술한 바와 같은 올리고머 A 및 올리고머 B의 혼합물, 중량비율 97.5/2.5.

유전성질을 측정하였으며, 실시예 7의 표의 컬럼 7.3에 기재한다.

동일한 방식으로 수득되지만, 프리델-크라프트 반응이 끝난 후 유기상에 대하여 수성 염산 및 물로써 세척조작을 수행한 생성물은, 그의 유전성질을 실시예 7의 표, 컬럼 7.4에 기재되어 있는 생성물을 산출한다. 유전성질에는 어떠한 차이도 없음을 또다시 알 수 있다.

[실시예 4]

프리델-크라프트 반응에서 염화제2철 대신에 35g의 염화알루미늄을 사용하여 실시예 3을 반복한다. 그런다음, 반응 혼합물을 증류한다. 실시예 2에서 관측된 바와 동일한 어려움이 있으며, 이것은 유전체 용도에 부적절한 생성물이 결과된다.

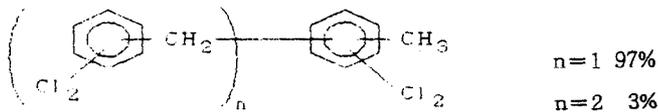
[실시예 5]

디클로로톨루엔 이성체들의 혼합물(33%의 2, 4 ; 26.5%의 2, 5 ; 18.8%의 2, 6 ; 11.6%의 2, 3 ; 8.1%의 3, 4)을 사용하는 것 이외에는, 본 발명의 실시예 3에서처럼 조작을 수행한다. 6몰의 염소와 24몰의 디클로로톨루엔의 광화학적 반응을 120℃에서 수행한다. 그런다음, 포토클로리네이션 반응 혼합물을 20g의 FeCl₃의 존재하에 140℃의 온도에서 12몰의 디클로로톨루엔과 반응시킴으로써 프리델-크라프트 반응을 수행한다. 4시간 30분에 걸쳐서 소량의 FeCl₃을 규칙적으로 가함으로써 도입을 행한다. 반응 물질을 140℃에서 1시간 30분 동안 더 교반시킨 다음, 단일진공 증류를 이행시키는데, 이것은 다음을 분별시킬 수 있다 :

(a) 미반응 디클로로톨루엔, 15mmHg의 진공하 및 150℃의 바닥온도, 수득된 증류물은 무색이며, 1ppm 이하의 철을 함유한다. 크로마토그래피 분석은 디클로로톨루엔 함량이 99% 이상임을

보여준다.

(b) 하기식의 생성물



1500g을 15mmHg의 진공하 260 내지 280℃의 증기 온도에서 수득한다. 그것은 1ppm 이하의 철을 함유하는 약간 황색의 액체이다. 상기 생성물은 유전체 용도에 완전히 적절하다.

동일한 방식으로 수득되지만, 프리델-크라프트 반응에서 결과된 유기상을 수성 염산 및 다음에는 물로 세척한 생성물은, 촉매의 어떠한 세척없이도 수득한 것과 동일한 생성물로 결과된다.

이들 두개의 생성물(세척한 것과 세척하지 않은 것)의 유전성질은 실시예 7에서처럼 측정하였으며 ; 무엇이든지간에 어떠한 차이도 없었으며 ; 둘다 유전체로서 적절하다.

[실시예 6](본 발명에 따르지 않음)

실시예 5를 동일하게 반복하지만, 염화제2철 대신에 35g의 염화알루미늄을 사용한다. 프리델-크라프트 반응이 끝난 후에, 생성물을 단일 증류시켜, 다음을 분별한다 :

(a) 미반응 디클로로톨루엔, 15mmHg의 진공하 및 150℃의 바닥온도. 이 증류는 반응물의 분해로 인한 거품의 형성 때문에 매우 어렵다. 수득된 디클로로톨루엔은 상당히 착색되어 있으며 95ppm의 알루미늄을 함유한다. GC 분석에 따르면, 순도는 불과 85%(10%의 경질 생성물 및 5%의 중질 생성물을 함유)이다.

(b) 중질 생성물 : 온도를 서서히 증가시켜 240~280℃에 도달하면, 백색 침착물이 있으며, 상당히 착색된 증류물은 증점되며, 불과 1200g의 생성물만이 수득되는데, 적어도 10%의 경질 생성물(분해에 의해 생성된 디클로로벤젠 및 디클로로톨루엔) 및 1700ppm의 알루미늄을 함유한다.

상기 생성물은 유전체로서의 용도에 매우 명백하게 부적절하다.

다량의 생성물이 플라스크의 바닥에 회수할 수 없는 치밀한 블록의 형태로 잔류한다.

결론적으로, 원하는 생성물은 반응 혼합물을 예비세척하여 염화알루미늄을 거하지 않고는 수득할 수 없다.

[실시예 7](유전성질)

이들은 100℃의 셀에서 숙성시험을 사용하여 측정한다.

1%의 DGEBA 에폭사이드(비스페놀 A 디글리시딜 에테르)를 가한 후에, 샘플을 실온에서 3%의 활성화 톤실(Tonsil) 13으로써 하루밤 동안 처리하였다.

여과된 샘플을, $\tan \delta$ 를 측정하기 위하여 셀(샘플 하나마다 2개의 셀)에 넣었다. 이들 셀을 오븐 내에 100℃에서 넣고, 500시간 동안 $\tan \delta$ 를 추적하였다.

수득된 결과들은 하기 표에 기재하며, 4개의 생성물이 동등한 안정성을 가짐을 보여준다.

시간	$\tan \delta \times 10^{-4} (100^\circ\text{C})$							
	7.1		7.2		7.3		7.4	
	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
30분	1.2	1.9	1.9	1.5	1.8	1.7	1.5	1.9
18시간	1.5	1.8	1.9	1.7	1.7	1.7	1.6	1.9
41시간	1.8	2.4	2.1	2.0	2.0	2.2	1.9	2.3
140시간	2.3	2.7	2.0	2.4	3.0	1.9	2.4	2.9
210시간	2.4	3.0	2.5	2.7	2.9	3.0	2.8	3.0
260시간	2.6	3.3	3.0	3.5	3.6	5.0	3.1	4.2
310시간	3.4	3.9	4.1	4.0	4.9	5.5	3.9	5.0
370시간	4.2	5.0	4.6	4.9	5.5	5.7	4.8	5.9
440시간	5.6	6.0	6.1	5.9	6.5	6.0	5.9	6.6
510시간 종료	9.3	10.6	9.0	10.9	8.5	9.6	7.7	11.0

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 방향족 할라이드 및 방향족 화합물을 촉매인 염화제2철의 존재하에 축합시키고, (b) 촉매를 중화 또는 세척이나 또는 이들 수단의 임의의 조합에 의하여 제거하고, (c) 경우에 따라서는 과량의 반응물을 증류하고, (d) 모든 축합 생성물 또는 이들 중의 적어도 하나 이상을 증류하고, 이어서 유전성 유체로서 콘디셔닝시키는 연속단계들로 구성되며, 단계 (b)를 제거하여 개량시킴을 특징으로 하는 유전성 유체(dielectric fluid)의 합성방법.

청구항 2

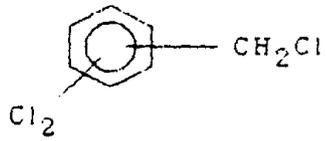
제1항에 있어서, 방향족 할라이드는 벤질 클로라이드이고 방향족 화합물은 톨루엔임을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

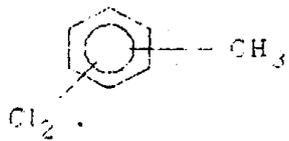
제2항에 있어서, 방향족 할라이드는 벤질 클로라이드($C_6H_5CH_2Cl$) 및 벤질리덴 클로라이드($C_6H_5CHCl_2$)의 혼합물임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 방향족 할라이드는 하기식 :



의 생성물이고, 방향족 화합물은 하기식 :



의 디클로로톨루엔임을 특징으로 하는 방법.