



NUMERO DE PUBLICATION : 1003938A5

NUMERO DE DEPOT : 8901283

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C07C C05G

Date de délivrance : 22 Juillet 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 01 Décembre 1989 à 14h10
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : AMOCO CORPORATION
East Randolph Drive 200, CHICAGO, ILLINOIS 60601(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

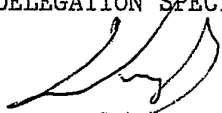
représenté(e)(s) par : PLUCKER Guy, OFFICE KIRKPATRICK, Square de Meeus, 4 - B 1040
BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : SUPPRESSION DE LA POUSSIERE DEGAGEE PAR LES ANHYDRIDES AROMATIQUES SOLIDES.

Priorité(s) 02.12.88 US USA 279430 19.10.89 US USA 423373

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 22 Juillet 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :



WUYTS L.
Directeur.

Suppression de la poussière dégagée
par les anhydrides aromatiques solides.

Arrière-plan de l'invention.

Domaine de l'invention.

La présente invention concerne la suppression de la poussière dégagée par les anhydrides aromatiques. Plus particulièrement, l'invention concerne la suppression de la
5 poussière dégagée par les anhydrides aromatiques solides en traitant ceux-ci à l'aide d'un composé organique.

Etat connu de la technique.

Les anhydrides aromatiques sont d'utiles produits
10 chimiques industriels. Beaucoup d'entre eux sont produits et utilisés annuellement par millions de kilogrammes. Par exemple, l'anhydride trimellitique (TMA) sert à la fabrication de plastifiants pour les polymères vinyliques qui peuvent être utilisés pour les gaines isolantes des fils
15 électriques, les joints de réfrigérateurs, les rembourrages pour l'automobile et l'ameublement, les nappes lavables et les doublages de piscines. Le TMA est utilisé dans les revêtements alkydes hydrosolubles. Il sert à la fabrication de polymères pour hautes températures, comme les polymères
20 amide-imide. Le TMA est utilisé comme agent de durcissement pour les résines époxydes. De plus, ses dérivés servent à de nombreuses applications spéciales, par exemple pour les intermédiaires de colorants, les détergents pour gros travaux, les produits chimiques agricoles et les produits
25 pharmaceutiques. Les dianhydrides aromatiques, en particulier, sont utiles pour la fabrication de résines à haute performance. Toutefois, les anhydrides aromatiques, en particulier lorsqu'ils sont finement divisés, sont extrêmement difficiles à manipuler parce qu'ils dégagent des
30 quantités relativement importantes de poussière. La poussière dégagée par les anhydrides aromatiques peut être irritante et la poussière de TMA, en particulier, peut exercer des effets de sensibilisation lors de l'inhalation.

Du fait qu'une part importante de l'exposition à cette poussière a lieu pendant la manipulation des anhydrides aromatiques solides, un procédé propre à supprimer la poussière d'anhydride aromatique véhiculée par l'air est souhaitable.

Différentes techniques ont été appliquées à la suppression de la poussière. Par exemple, MORI décrit dans le brevet USA n° 2 222 370 un procédé pour prévenir et rabattre la poussière dans les mines de charbon en pulvérisant dans les chantiers d'extraction de houille un mélange ou une émulsion de pétrole et d'eau, l'eau étant présente en une quantité suffisante pour rendre ininflammable le pétrole pulvérisé.

Butcher décrit dans le brevet USA n° 2 399 464 un agent liquide à pulvériser amélioré propre à inhiber l'empoussièrement superficiel du sol sur les terrains de jeux, les terrains d'exercices et les allées poudreuses. La composition liquide stable pour rabattre la poussière comprend une huile peu visqueuse et peu volatile obtenue par distillation du pétrole, de l'acide naphthénique, un agent mouillant consistant essentiellement en un sel de sodium d'un alcool supérieur sulfoné, de l'eau et un germicide.

Heald et al. décrivent dans le brevet USA n° 2 423 449 le traitement du savon aux fins de réduire le dégagement de poussière et la tendance à l'agglutination en pulvérisant sur les particules de savon une fraction d'huile minérale lourde.

Moen et al. décrivent dans le brevet USA n° 2 585 026 la réduction de la quantité de poussière produite par le grain pendant sa manipulation en appliquant sur le grain une émulsion d'eau et d'huile minérale.

Taylor décrit dans le brevet USA n° 3 913 637 l'utilisation d'une matière liquide telle que l'huile minérale blanche pour réduire la quantité de poussière dans un mélange maître solide concentré qui est ajouté aux aliments des animaux et de la volaille, le concentré

consistant essentiellement en violet de gentiane, qui est un fongicide sélectif inhibiteur de "Candida albicans", et des constituants inertes.

Ito et al. décrivent dans le brevet USA
5 n° 4 276 308 l'utilisation d'un polybutène adhésif dans la préparation de granules contenant un carboxylate, les granules étant utilisés avec sûreté comme agent de conservation efficace pour le bois.

Les publications de brevets japonais n° 80037521,
10 50053538 et 56059701 décrivent un agent pulvérulent à usage agricole qui dégage moins de poussière, cet agent pulvérulent à usage agricole étant préparé en mélangeant le constituant actif avec un véhicule inorganique en poudre et du polybutène ou du polyisobutène.

15 Darham Jr. et al. décrivent dans le brevet USA n° 4 208 433 l'utilisation d'un véhicule oléagineux, comme de l'huile de maïs, de l'huile de coton non raffinée et de l'huile de soya, pour adsorber la poussière dans les grains entiers pour le semis aux fins de supprimer les explosions
20 dans les entrepôts de grain, réduire les risques d'incendie et améliorer les conditions de milieu pour les travailleurs.

Li et al. décrivent dans le brevet USA
n° 4 490 511 un durcisseur pour les résines époxydes qui est un mélange à base d'anhydride dégageant peu de
25 poussière, lequel mélange comprend un anhydride solide, le TMA, et 1 à environ 10% en poids d'un anhydride normalement liquide. L'anhydride liquide est choisi parmi l'anhydride méthylhexahydrophthalique, l'anhydride méthylnadique et l'anhydride dodécylsuccinique. Les paillettes de TMA peuvent
30 être humectées a priori ou bien le TMA en poudre fine peut être humecté a posteriori avec l'anhydride liquide pour conférer au TMA une tendance fort réduite à dégager des poussières.

La Demanderesse a découvert à présent un procédé
35 pour supprimer la poussière que dégagent les anhydrides aromatiques solides, lequel procédé consiste à appliquer sur

l'anhydride aromatique un composé organique qui n'a pas d'influence nuisible appréciable sur l'anhydride aromatique nuisible et qui est choisi parmi des agents qui ne sont pas des anhydrides liquides.

5 Aperçu de l'invention.

L'invention a pour objet un procédé pour supprimer la poussière dégagée par les anhydrides aromatiques solides, lequel procédé comprend le traitement des anhydrides aromatiques solides à l'aide d'au moins un
10 composé organique, suivant lequel le composé organique est tant liquide que sensiblement non volatil aux températures et pressions ambiantes normales et suivant lequel le composé organique ne contient pas de fonctionnalité anhydride. Le traitement est exécuté par pulvérisation sur l'anhydride
15 aromatique solide, par mélange du composé organique directement avec l'anhydride aromatique solide ou par application d'une solution du composé organique dans un solvant volatil.

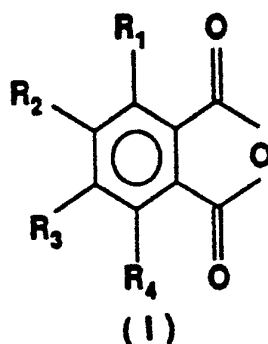
L'invention a aussi pour objet des compositions
20 d'anhydride aromatique stabilisé qui dégagent des quantités réduites de poussière véhiculées par l'air. Les compositions comprennent un anhydride aromatique solide et un composé organique, l'anhydride aromatique solide étant présent en une quantité de l'intervalle d'environ 90% en
25 poids à environ 99,999% en poids et le composé organique étant présent en une quantité de l'intervalle d'environ 0,001% en poids à environ 10% en poids, chaque quantité étant rapportée au poids de la composition.

Description des formes de réalisation préférées.

30 En raison de la tendance des anhydrides aromatiques solides à dégager de la poussière et des effets de sensibilisation possibles de la poussière de TMA lors de l'inhalation, il faut un procédé propre à supprimer la poussière dégagée par les anhydrides aromatiques solides.
35 A cet effet, un nouveau procédé a été mis au point et fait l'objet de la présente invention. Le procédé pour supprimer

la poussière dégagée par les anhydrides aromatiques solides comprend le traitement de l'anhydride aromatique à l'aide d'un composé organique, suivant lequel le composé organique est tant liquide que sensiblement non volatil aux températures et pressions ambiantes normales. Ces composés organiques se distinguent par leur capacité de réduire la quantité de poussière véhiculée par l'air qui est dégagée par l'anhydride aromatique et par leur aptitude à n'exercer aucun effet nuisible sur l'anhydride aromatique ni sur les produits qui sont faits de celui-ci.

Les anhydrides qui sont intéressants suivant l'invention sont les anhydrides aromatiques qui sont solides aux températures ambiantes ordinaires et qui comprennent la structure suivante (I) dans une partie de la molécule d'anhydride.



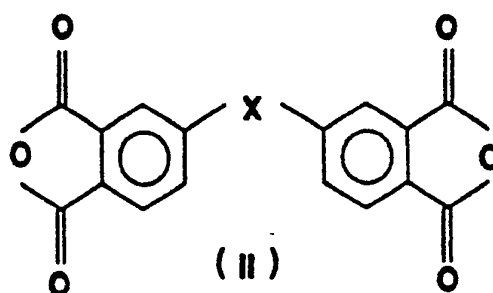
R₁ à R₄ peuvent être identiques ou différents et sans limitation des classes dans lesquelles ils peuvent être choisis, R₁ à R₄ peuvent être des atomes d'hydrogène, des radicaux alcoyle, des radicaux alcényle, des radicaux aromatiques, des radicaux alcoylaromatiques, des radicaux aromatiques condensés formant, par exemple, un noyau naphthalène, des radicaux halogéno, d'autres entités anhydride ou anhydride aromatique ou des entités contenant du soufre, de l'azote ou du phosphore. Le dianhydride naphthalène-dicarboxylique et l'anhydride naphthalène-carboxylique sont des exemples d'anhydrides à cycle

aromatique condensé. De préférence, les anhydrides aromatiques comptent 8 à 40 atomes de carbone.

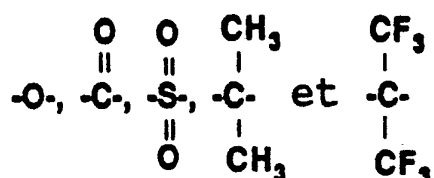
Il convient d'observer que le but principal de la présente invention est de procurer des compositions
5 d'anhydride aromatique ayant une tendance réduite à dégager une poussière nuisible. Un autre but de l'invention est de procurer un procédé pour traiter les anhydrides aromatiques solides à l'aide de composés organiques appropriés pour supprimer la formation de poussière d'anhydride sans
10 influencer défavorablement l'application finale de l'anhydride. La nature de l'anhydride aromatique utile aux fins de l'invention n'est pas limitée, sauf que l'anhydride est un solide aux températures ambiantes ordinaires et qu'il comprend la structure (I) ci-dessus dans une partie de sa
15 molécule.

Sans limitation de la nature des anhydrides aromatiques solides convenant pour les compositions et les procédés de l'invention, les anhydrides particulièrement préférés sont l'anhydride phtalique, l'anhydride
20 trimellitique, le dianhydride pyromellitique et le dianhydride 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique.

Les anhydrides de structure :

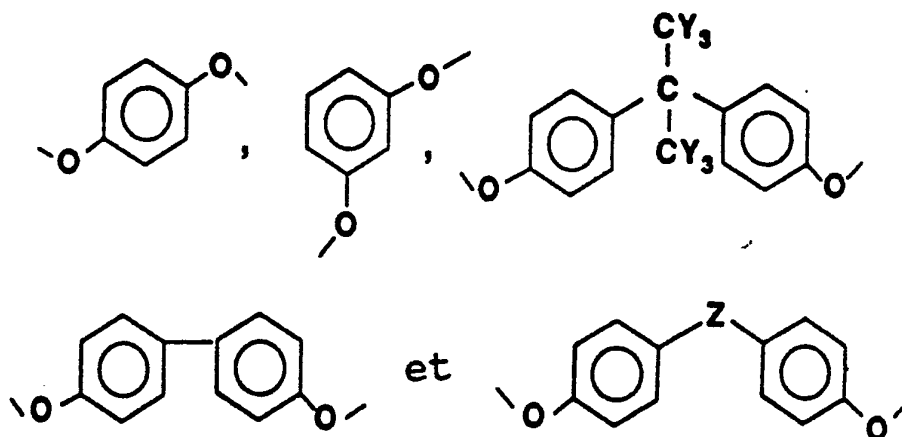


où X est choisi parmi :

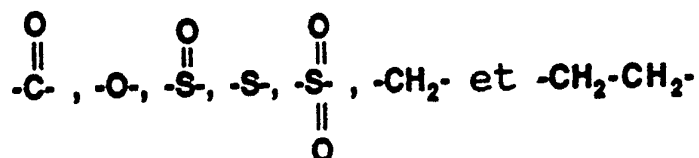


sont aussi des anhydrides particulièrement préférés. Il sont habituellement appelés, respectivement, anhydride oxybisphthalique, dianhydride benzophénonetétracarboxylique, anhydride sulfonylbisphthalique, anhydride isopropylidène-
 5 bisphthalique et dianhydride du 2,2,bis(3,4-dicarboxyphényl)hexafluoropropane.

Des anhydrides particulièrement préférés appartiennent aussi à la catégorie des anhydrides de la structure (II) ci-dessus où X est choisi parmi :



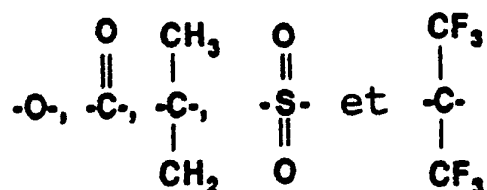
10 où Y est H ou F et Z est choisi parmi :



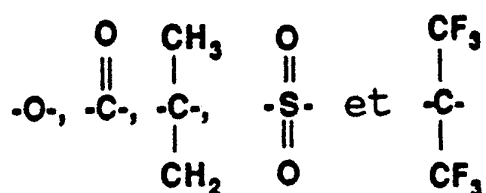
L'anhydride trimellitique est l'un des anhydrides aromatiques solides spécialement préférés pour les compositions et les procédés de la présente invention.

Un procédé général de préparation des anhydrides aromatiques est l'oxydation de l'alimentation aromatique méthyl-substituée correspondante en l'acide di- ou polycarboxylique. Les radicaux acide carboxylique adjacents
 5 entre eux sur le cycle aromatique peuvent être déshydratés en anhydride. Un simple chauffage suffit habituellement pour la formation de l'anhydride. Les radicaux méthyle peuvent être oxydés en radicaux acide carboxylique suivant l'un quelconque de nombreux procédés connus, par exemple
 10 l'oxydation par le permanganate de potassium ou l'oxydation par l'air catalysée par des métaux lourds.

Beaucoup parmi les anhydrides mentionnés ci-dessus comme étant les anhydrides particulièrement préférés de l'invention sont des produits industriels. Par exemple,
 15 l'anhydride phtalique et l'anhydride trimellitique sont produits annuellement par millions de kilogrammes. Le dianhydride 3,3',4,4'-diphényltétracarboxylique est aussi un anhydride commercialisé qui peut être préparé, par exemple, par oxydation du 3,3',4,4'-tétraméthylbiphényle en
 20 l'acide tétracarboxylique à l'aide de l'un quelconque de nombreux agents oxydants tels que le permanganate de potassium, puis par chauffage pour la conversion de l'acide tétracarboxylique en l'anhydride avec élimination de deux molécules d'eau. En variante, l'acide phtalique peut être
 25 condensé directement en acide 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique. L'acide tétra carboxylique peut être déshydraté en le dianhydride. Voir, par exemple, le brevet USA n° 4 581 469. Le dianhydride pyromellitique et les anhydrides de structure (II) où X est choisi parmi :



peuvent être préparés par oxydation du composé tétraméthylrique correspondant suivant l'un quelconque de nombreux procédés d'oxydation des radicaux méthyle aromatiques en radicaux acide carboxylique, par exemple
 5 l'oxydation par le permanganate de potassium ou l'oxydation par l'air catalysée par les métaux lourds. Les acides tétracarboxyliques résultants sont avantageusement déshydratés en les dianhydrides correspondants. Les brevets USA n° 3 022 320 et 2 712 543 décrivent la préparation de
 10 l'anhydride sulfonylbisphtalique et de l'anhydride isopropylidène-bisphtalique, respectivement, et le brevet anglais n° 1 019 573 décrit un procédé de préparation de l'anhydride oxybisphtalique. L'alimentation tétraméthyl-substituée pour la préparation du 2,2-bis(3,4-dicarboxy-
 15 phényl)hexafluoropropane et du dianhydride de 2,2-bis(3,4-dicarboxyphényl)hexafluoropropane peut être préparée en condensant l'o-xylène avec l'hexafluoroacétone à l'aide d'un catalyseur acide. Le dianhydride benzophénonetétracarboxylique est commercialisé par la Société Aldrich Chemical
 20 Company, Milwaukee, Wisconsin. Les anhydrides de structure (II) où X est choisi parmi :



et Z et Y sont tels que définis ci-dessus, peuvent être préparés, par exemple, en faisant réagir le diphénol correspondant, comme l'hydroquinone, avec deux équivalents
 25 d'anhydride 4-fluorophtalique au cours d'une réaction de substitution aromatique nucléophile. Un tel procédé est décrit dans la demande de brevet européen n° 0 288 974 et les références qui y sont citées.

Des composés organiques appropriés utiles pour
 30 diminuer la quantité de poussière dégagée par les anhydrides aromatiques solides sont les composés organiques qui sont

tant liquides que sensiblement non volatils aux températures et pressions ambiantes normales. Les composés préférés sont les hydrocarbures, les esters, les huiles minérales, les huiles blanches, les polybutènes et polybutènes hydrogénés, les alcools et les polyalphaoléfinés. Des composés particulièrement préférés sont l'huile blanche, les polybutènes et polybutènes hydrogénés, le 2-éthylhexanol, le trimellitate de trioctyle (TOTM) et le trimellitate de triisononyle.

Les hydrocarbures qui conviennent pour réduire la quantité de poussière dégagée par les anhydrides aromatiques sont les composés organiques comprenant des atomes d'hydrogène et de carbone et ils peuvent être linéaires, ramifiés, saturés, insaturés ou aromatiques, ceci éventuellement en combinaison. Il est préféré que ces hydrocarbures soient liquides et sensiblement non volatils aux températures et pressions ambiantes normales. Les hydrocarbures spécialement préférés comptent 6 à 100 atomes de carbone et plus avantageusement 8 à 30 atomes de carbone.

Une huile blanche est une fraction d'huile lubrifiante hautement raffinée d'aspect limpide et incolore. Elle est aussi inodore et insipide et sensiblement exempte d'hydrocarbures aromatiques, de soufre et d'azote. Elle a une coloration Saybolt +30 et une faible absorbance dans l'ultraviolet. Les huiles blanches typiques sont préparées par hydrogénation catalytique d'une fraction d'huile lubrifiante qui a subi un déparaffinage et/ou une extraction en solvant et elles sont utilisées en cosmétique et à certaines fins médicales. Une huile blanche typique convenant comme agent supprimeur de poussière est une huile blanche 55 qui peut être acquise à la Société Amoco Oil Company sous la désignation Amoco White Mineral Oil n° 5-NF. Cette huile blanche a une teneur en soufre inférieure à 2 ppm (en poids) et une teneur en azote inférieure à 1 ppm (en poids) et comprend environ 50% de paraffines et 50% de naphtènes.

L'huile blanche est un composé préféré de l'invention pour supprimer la poussière des anhydrides aromatiques parce qu'elle est incolore et inodore et ne confère pas de propriétés indésirables à l'anhydride aromatique traité, mais d'autres huiles raffinées d'origine
5 tant minérale qu'animale ou végétale conviennent aussi comme agents supprimeur de poussière conformes à l'invention. Par exemple, des huiles choisies parmi les huiles de coton, de noix, de soya, de tournesol, de colza, de sésame, d'olive,
10 de maïs, de carthame, de palme, de palmiste, de coprah, de lin et de ricin sont des huiles végétales appropriées. Des huiles animales appropriées sont notamment l'huile de suif de boeuf et l'huile de lard. Les huiles minérales appropriées sont les huiles raffinées d'origine pétrolière
15 ayant une viscosité d'environ $100 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ (1 cSt) à 100°C à environ $10\,000 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ (100 cSt) à 100°C .

D'autres composés organiques convenant pour supprimer la poussière des anhydrides aromatiques sont les polybutènes visqueux ayant un poids moléculaire moyen en
20 nombre d'environ 250 à environ 500 et une viscosité à 38°C (100°F) d'environ 400 à environ $110\,000 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ (4 à 1 100 cSt). Ces polybutènes sont essentiellement limpides comme l'eau, résistants à l'oxydation sous les effets de la chaleur et de la lumière, non siccatifs et thermiquement
25 décomposables sans résidu à une température supérieure à environ 275°C . Ces polybutènes peuvent être obtenus par polymérisation d'un courant de butènes de raffinerie en présence d'un catalyseur de type Friedel et Crafts. Le courant de butènes de raffinerie, souvent appelé courant
30 d'oléfines en "C₄" ou "B-B" (butanes-butènes), produit dans les unités de craquage pétrochimiques, est une source commode d'isobutylène, de 1-butène, de cis-2-butène et de trans-2-butène. Les polybutènes comprennent les copolymères isobutylène-butène consistant en monooléfines de haut poids
35 moléculaire (95 à 100%) et en isoparaffines. Des polybutènes convenant comme agents supprimeurs de poussière sont

disponibles sur le marché. Des exemples typiques de polybutènes appropriés sont l'Indopol L-4, l'Indopol L-10, l'Indopol L-14, l'Indopol L-50 et l'Indopol L-100 commercialisés par la Société Amoco Chemical Company.

- 5 De surcroît, les polybutènes hydrogénés conviennent comme agents supprimeurs de poussière pour les anhydrides aromatiques. Les polybutènes hydrogénés sont commercialisés. Par exemple, ils peuvent être obtenus à la Société Amoco Chemical Company sous la désignation Panalane.
- 10 Ces polybutènes hydrogénés sont préparés en hydrogénant, par exemple, les polybutènes visqueux précités de façon à hydrogéner la totalité ou la majeure partie des insaturations du polybutène.

- Les polyalphaoléfines obtenues par dimérisation, trimérisation ou oligomérisation des alphaoléfines, comme les alphaoléfines en C_6 à C_{20} , puis par hydrogénation pour la suppression des insaturations, sont aussi des hydrocarbures de l'invention qui conviennent pour supprimer la poussière des anhydrides aromatiques. Ces polyalphaoléfines sont
- 15 disponibles dans une large variété de viscosités et de poids moléculaires, mais se distinguent toutes par l'excellence de leur inertie chimique et de leurs propriétés de viscosité. Elles trouvent une large application comme lubrifiants synthétiques. Elles sont liquides et
- 20 sensiblement non volatiles dans les conditions ambiantes normales. Elles sont commercialisées, par exemple, par la Société Gulf Chemical Company. Les polyalphaoléfines obtenues par dimérisation et trimérisation d'une alphaoléfine en C_{10} sont des composés qui conviennent
- 25 particulièrement pour supprimer la poussière des anhydrides aromatiques.

- Les alcools et mélanges d'alcools sont aussi des composés utiles pour supprimer le dégagement de poussière par les anhydrides aromatiques. Pour être efficace, l'alcool
- 35 doit être tant liquide que sensiblement non volatil aux températures et pressions ambiantes normales. Un alcool

liquide est plus facile à appliquer sur l'anhydride aromatique et peut aussi exercer un effet de revêtement pour empêcher le dégagement de poussière. Des alcools appropriés sont les alcools monohydroxylés comptant 6 atomes de carbone ou davantage et, de préférence, 6 à 30 atomes de carbone et ils peuvent être linéaires, ramifiés, cycliques, hétérocycliques ou aromatiques. Des exemples d'alcools de cette catégorie, sans intention de limiter la nature des alcools utiles aux fins de l'invention, sont les hexanols, par exemple le 1-hexanol, le 2-hexanol et le cyclohexanol; les heptanols; les octanols, par exemple le 2-éthylhexanol, l'isooctanol et le 1-octanol; et l'alcool isononylique. Les diols tels que l'éthylèneglycol ou le propylèneglycol sont aussi des alcools appropriés. Ces diols sont liquides et sensiblement non volatils aux températures et pressions ambiantes normales. D'autres diols comptant 3 atomes de carbone ou davantage et, de préférence, 3 à 30 atomes de carbone conviennent aussi. Les alcools comptant trois radicaux hydroxyle ou davantage sont aussi des alcools appropriés, par exemple le glycérol et les alcools appelés polyols. Ces composés polyhydroxylés comptent, de préférence, 3 à 6 radicaux hydroxyle et 3 à 30 atomes de carbone. Un alcool particulièrement préféré est le 2-éthylhexanol parce qu'il est largement utilisé pour préparer des esters avec l'anhydride ou l'acide trimellitique. Il est commercialisé par les Sociétés Eastman Chemicals, Ashland Chemical, Shell Chemical et Union Carbide. L'alcool nonylique, appelé aussi alcool isononylique, est de même particulièrement préféré. Il est commercialisé par la Société Exxon Chemical Company.

Les esters et mélanges d'esters sont aussi des composés organiques utiles pour réduire la quantité de poussière dégagée par les anhydrides aromatiques. Les esters qui sont utiles sont ceux qui sont liquides et sensiblement non volatils aux températures et pressions ambiantes normales. Des esters particulièrement appropriés sont ceux

issus d'acides aromatiques mono-, di- et polycarboxyliques. Les esters issus d'acides carboxyliques aliphatiques sont utiles également. Ces acides peuvent être mono-, di- ou polycarboxyliques. Ils peuvent être linéaires, ramifiés, 5 cycliques, saturés ou insaturés. L'acide adipique et l'acide oléique sont des exemples de ces acides. Ces acides comptent, de préférence, 1 à 30 atomes de carbone.

Les esters particulièrement préférés utiles pour supprimer la poussière des anhydrides aromatiques sont les 10 esters issus d'acides choisis parmi l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide phtalique, l'acide trimellitique, l'acide pyromellitique, un acide naphtalène-carboxylique, un acide naphtalènedicarboxylique, l'acide oléique et l'acide adipique.

15 Les esters des anhydrides aromatiques solides formant de la poussière sont aussi des composés organiques convenant pour supprimer la poussière d'anhydride. Par exemple, un supprimeur de poussière approprié pour le dianhydride benzophénonetétracarboxylique est un ester de 20 l'acide benzophénonetétracarboxylique. Ainsi, les esters des acides résultant de l'hydrolyse des anhydrides aromatiques particulièrement préférés mentionnés ci-dessus conviennent comme composés organiques pour supprimer la poussière des anhydrides aromatiques.

25 Les esters organiques de l'invention sont préparés en estérifiant les acides avec un alcool. L'alcool peut être un alcool quelconque. Des alcools appropriés, sans limitation de la nature de l'alcool, sont, par exemple, le méthanol, l'éthanol, les propanols, les butanols, le 30 2-éthylhexanol, l'isooctanol, les glycols, les polyols ou les mélanges de ces alcools ou d'autres. Les alcools peuvent être linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques. Les alcools, glycols et polyols préférés utilisés pour préparer ces esters comptent 1 à 30 atomes de carbone. Le 35 2-éthylhexanol et l'alcool isononylique sont des alcools particulièrement préférés.

Le trimellitate de trioctyle (TOTM) préparé par estérification de l'acide trimellitique ou de l'anhydride trimellitique avec le 2-éthylhexanol est un ester particulièrement préféré pour réduire le dégagement de
5 poussière par les anhydrides aromatiques. Le trimellitate de triisononyl, préparé par estérification de l'anhydride trimellitique avec l'alcool isononylique, est aussi un ester particulièrement préféré pour réduire le dégagement de poussière par les anhydrides aromatiques.

10 Aux fins de la présente invention, les températures et pressions ambiantes normales sont les conditions atmosphériques normalement observées en plein air ou en local abrité, par exemple dans une usine chimique ou autre. Dans une forme de réalisation préférée de
15 l'invention, le composé organique doit être liquide lorsqu'il est appliqué sur l'anhydride aromatique et il doit rester liquide. Ceci facilite l'application et la suppression de la poussière, respectivement. Toutefois, il n'est pas absolument requis que le composé organique
20 envisagé suivant l'invention soit liquide aux températures et pressions ambiantes. Il peut aussi être un solide et peut être chauffé ou dissous dans un solvant pour faciliter l'application sur l'anhydride aromatique. De surcroît, il n'est pas requis que les composés organiques de l'invention
25 existent sous forme liquide dans tout l'intervalle des températures et pressions ambiantes normales. Les composés organiques de l'invention utiles pour supprimer la poussière des anhydrides aromatiques peuvent être des liquides dans une partie seulement de l'intervalle des températures et
30 pressions ambiantes normales.

Dans une forme de réalisation, le composé organique choisi comme supprimeur de poussière pour l'anhydride aromatique est un composé qui est liquide aux
températures et pressions ambiantes normales, mais qui est
35 volatil à une température sélectionnée en vue de la mise en oeuvre de l'anhydride à un stade de fabrication ultérieur.

Dans cette forme de réalisation, le composé organique agit comme supprimeur de poussière pendant la manipulation de l'anhydride aromatique, mais il est éliminé en substance ou totalement pendant le stade de fabrication où l'anhydride
5 aromatique est incorporé à un produit. Par exemple, lorsqu'un dianhydride sert à préparer un polyimide, il est possible de choisir un supprimeur de poussière qui est non volatil aux températures et pressions ambiantes normales, mais qui est volatil à la température choisie pour la
10 condensation du dianhydride avec l'amine pour produire le polyimide, de façon que le supprimeur de poussière soit éliminé du produit final.

Conformément au procédé de l'invention, l'anhydride aromatique est mis en contact avec le composé
15 organique afin que la surface de l'anhydride aromatique soit revêtue du composé organique. En règle générale, l'anhydride aromatique solide est présent sous forme de poudre, de paillettes, de cristaux, de briquettes, de granules ou de pastilles.

20 Le composé organique peut être appliqué sur l'anhydride aromatique d'au moins une façon parmi trois. De préférence, l'anhydride aromatique est mis en contact avec le composé organique par pulvérisation de ce dernier sur la surface de l'anhydride aromatique. En variante, une
25 agitation peut être entretenue et le composé organique est mélangé directement par agitation avec l'anhydride aromatique solide. En troisième lieu, un diluant est ajouté au composé organique pour assurer une application plus uniforme de celui-ci. Le mélange du composé organique et du
30 diluant est appliqué par pulvérisation ou par agitation directe. Le diluant est ensuite éliminé. Un diluant approprié peut être tout solvant volatil miscible au composé organique.

Le traitement doit être de nature à appliquer
35 sur la surface de l'anhydride aromatique une quantité de composé aromatique située dans l'intervalle d'environ 10 ppm

en poids (0,001% en poids) à environ 100 000 ppm en poids (10% en poids), avantageusement dans l'intervalle d'environ 50 ppm en poids (0,005% en poids) à environ 20 000 ppm en poids (2% en poids) et, de préférence, dans l'intervalle
5 d'environ 100 ppm en poids (0,01% en poids) à environ 2 000 ppm en poids (0,2% en poids), sur la base du poids de l'anhydride aromatique traité.

L'invention a aussi pour objet des compositions d'anhydride aromatique stabilisé ayant une tendance réduite
10 à dégager de la poussière, lesquelles compositions comprennent l'anhydride aromatique solide traité à l'aide d'au moins un composé organique qui est tant liquide que sensiblement non volatil aux températures et pressions ambiantes normales, l'anhydride aromatique solide étant
15 présent en une quantité de l'intervalle d'environ 90% en poids à environ 99,999% en poids, sur la base du poids total de la composition, et le composé organique étant présent en une quantité de l'intervalle d'environ 0,001% en poids à environ 10% en poids, sur la base du poids total de la
20 composition. Ces compositions sont préparées avantageusement par le procédé de la présente invention.

Les exemples suivants sont donnés pour faciliter une meilleure compréhension des procédés et compositions de l'invention et illustrer celle-ci sans en limiter le cadre.

25 EXEMPLE 1.-

On exécute un essai qualitatif pour démontrer l'efficacité du procédé de la présente invention.

On agite un échantillon non traité de TMA en paillettes, ou échantillon n° 1, par barattage pendant
30 1 heure à 90-120 tours par minute dans un bocal mélangeur en acier inoxydable muni de déflecteurs internes. On recueille le TMA baratté et on l'introduit dans un bocal en verre transparent permettant d'observer nettement le contenu du bocal.

35 On ajoute 500 ppm d'huile blanche à un second échantillon de TMA, ou échantillon n° 2. On agite

l'échantillon n° 2 par barattage dans les mêmes conditions que l'échantillon n° 1. On compare visuellement les deux échantillons de TMA pour ce qui est de la quantité de poussière de TMA dégagée dans l'air lorsque ces échantillons
5 sont agités dans leur bocal ouvert sous une hotte. On observe que de la poussière se dégage de l'échantillon non traité ou échantillon n° 1. D'autre part, une quantité relativement très faible de poussière de TMA s'échappe du bocal contenant l'échantillon de TMA traité ou
10 échantillon n° 2.

EXEMPLE 2.-

On exécute différents essais pour déterminer la quantité de poussière de TMA véhiculée par l'air qui pourrait se former lorsqu'un échantillon de TMA choisi est
15 soumis à l'agitation. Le système expérimental comprend un générateur d'agitation pour secouer l'échantillon de TMA et un dispositif collecteur pour recueillir la poussière de TMA véhiculée par l'air. Le générateur d'agitation est un secoueur de tamis utilisé pour disperser la poussière dans
20 l'air lorsque l'échantillon de TMA est agité. Lorsqu'elle se trouve dispersée dans l'air, la poussière de TMA est recueillie à l'aide du dispositif collecteur qui consiste en une petite pompe à vide portative raccordée à une cassette de filtres d'aérosol Millipore appariés suivant
25 leur poids. La cassette de filtres appariés suivant leur poids comprend un jeu de deux filtres de poids égal disposés en série. Les filtres de la même cassette sont fabriqués de façon que leur différence de poids soit de $\pm 0,0001$ g. La poussière de TMA se collecte sur le premier filtre et la
30 différence de poids entre le premier filtre et le second donne la quantité de poussière de TMA recueillie sur le premier filtre.

On exécute chaque essai de la façon suivante. On introduit l'échantillon de TMA (100 g) dans un bocal de
35 480 ml (16 onces) muni d'un couvercle de 89 mm. On agite le bocal à l'aide du secoueur de tamis et on recueille pendant

1 heure la poussière de TMA véhiculée par l'air. Le réglage de la pompe à vide est de 1,2 litre par minute. Toutes les pesées sont faites sur une balance analytique de laboratoire. Les échantillons n° 3, 4 et 5 sont des témoins
 5 blancs (échantillons d'air), c'est-à-dire que le bocal ne contient pas de TMA. Les échantillons n° 6 et 7 sont du TMA non traité. Les échantillons 8 et 9 sont du TMA traité avec 1 000 ppm d'huile blanche et les échantillons n° 10 et 11
 10 sont du TMA traité avec 1 000 ppm de trimellitate de trioctyle (TOTM).

Les résultats de ces essais sont présentés ci-dessous au tableau I.

TABLEAU I

Suppression de la poussière de TMA

15	Echan- tillon n°	Description de l'échantillon	Poids, g		
			1er filtre	2ème filtre	Δ poids
	3	air	0,0443	0,0443	0,0000
	4	air	0,0452	0,0451	0,0001
20	5	air	0,0450	0,0450	0,0000
	6	TMA	0,0486	0,0450	0,0036
	7	TMA	0,0475	0,0450	0,0025
	8	TMA + huile blanche (1 000 ppm)	0,0519	0,0512	0,0007
25	9	TMA + huile blanche (1 000 ppm)	0,0488	0,0487	0,0001
	10	TMA + TOTM (1 000 ppm)	0,0515	0,0509	0,0006
30	11	TMA + TOTM (1 000 ppm)	0,0447	0,0452	-0,0005

Les essais effectués avec les échantillons d'air, c'est-à-dire les échantillons n° 3, 4 et 5, démontrent qu'il n'y a pas de gain de poids lorsque l'échantillon est constitué par de l'air. Ceci indique que la poussière ambiante est négligeable pour l'exécution de l'essai et que seule la poussière de TMA est collectée lorsque les échantillons de TMA sont soumis à l'essai. L'huile blanche et le TOTM réduisent ou suppriment tous deux la poussière du TMA.

10 EXEMPLE 3.-

On exécute une série d'essais pour confirmer les résultats de ceux effectués dans l'exemple 1 et réduire au minimum les effets des erreurs expérimentales et instrumentales. Pour ces essais, on utilise des échantillons de 125 g, la durée d'échantillonnage étant portée à 5 heures et le réglage de la dépression étant maintenu à 2,8 litres par minute. De plus, les quantités de la matière ajoutée pour supprimer la poussière sont modifiées. Le système expérimental est le même que celui pour les essais effectués dans l'exemple 2.

Les résultats de ces essais sont présentés au tableau II ci-après.

TABLEAU IISuppression de la poussière de TMA¹

Echan- tillon n°	<u>Traitement</u>		<u>Poids, g</u>		
	Agent	Quantité ppm	1er filtre	2ème filtre	Poussière de TMA
5	12	-	0,1595	0,0445	0,1150
	13	TOTM	0,0518	0,0438	0,0080
	14	TOTM	0,0568	0,0452	0,0116
	15	TOTM	0,0546	0,0457	0,0089
10	16	TOTM	0,0464	0,0447	0,0017
	17	TOTM	0,0488	0,0447	0,0041
	18	-	0,0846	0,0445	0,0401
	19	Huile ²	0,0464	0,0443	0,0021
	20	Huile ²	0,0456	0,0449	0,0007
15	21	Huile ²	0,0488	0,0482	0,0006
	22	Huile ²	0,0461	0,0457	0,0004
	23	P ³	0,0458	0,0451	0,0007

¹ Pour un échantillon de 125 g et un réglage de la
dépression à 2,8 litres par minute avec un temps
20 d'essai de 5 heures.

² Huile blanche.

³ P Panalane (polybutènes hydrogénés).

Ces données indiquent que lorsque la quantité
d'agent supprimeur de poussière augmente, la quantité de
25 poussière détectée diminue. De plus, ces résultats montrent
que l'huile blanche a une meilleure aptitude à supprimer la
poussière que le TOTM.

EXEMPLE 4.-

On exécute ces essais pour déterminer si le
30 procédé conforme à l'invention pour supprimer la poussière
peut gêner les applications finales du TMA. On estérifie
avec du 2-éthylhexanol du TMA non traité et du TMA traité

avec de l'huile blanche ou du TOTM. On évalue la coloration de chacun des produits d'estérification en mesurant la coloration de l'ester brut et celle de l'ester final sur l'échelle colorimétrique APHA. On mesure la coloration du TMA par le procédé spectrophotométrique dit procédé ΔE pour le TMA, suivant lequel on détermine la différence de coloration totale entre une solution de NaOH 3N et une solution de 5 g de TMA dans 30 ml de NaOH 3N. La valeur de ΔE telle que mesurée au spectrophotomètre dépend de la coloration du TMA aux longueurs d'ondes de 400 à 700 nm.

Les résultats de ces mesures colorimétriques sont présentés au tableau III ci-après.

TABEAU III

Applications après suppression de la poussière de TMA

15	Echan- tillon n°	Traitement	Temps de cuisson h	ΔE	CEF ¹	CEB ²
	24	-	5	2,43	30	45
	25	0,1% p huile ³	4	-	30	45
20	26	0,1% p TOTM	4,75	-	30	45

¹ CEF - Coloration de l'ester final.

² CEB - Coloration de l'ester brut.

³ - Huile blanche.

Ces données montrent que ni l'huile blanche ni le TOTM ne suscitent d'inconvénients par coloration lors des estérifications du TMA avec le 2-éthylhexanol. L'échantillon traité à l'huile blanche et celui traité au TOTM ne mènent à aucune différence observable de la coloration de l'ester brut ou de la coloration de l'ester final, par comparaison avec l'échantillon de TMA non traité. La coloration de l'ester brut est celle du mélange d'estérification brut. La

coloration de l'ester final est celle de l'ester après traitement avec 1% de charbon activé et un entraînement de l'alcool en vue d'éliminer l'excès de l'alcool utilisé pour l'estérification.

5 EXEMPLE 5.-

On exécute des essais supplémentaires pour déterminer si l'agent supprimeur de poussière peut nuire aux applications finales du TMA. On exécute ces essais suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 4 ci-dessus, avec la différence qu'on utilise 10 000 ppm d'huile blanche ou 10 000 ppm de TOTM, sur base pondérale.

Les résultats des mesures colorimétriques sont présentés au tableau IV ci-dessous.

TABLEAU IV

15 Applications après suppression de la poussière de TMA

	Echan- tillon n°	Traitement	Temps de cuisson h	ΔE	CEF ¹	CEB ²
	27	-	4,5	3,03	35	40
20	28	1% p huile ³	4,5	3,02	30	45
	29	1% p TOTM	4,0	3,08	35	45

¹ CEF - Coloration de l'ester final.

² CEB - Coloration de l'ester brut.

³ - Huile blanche.

25 A nouveau, ni l'huile blanche ni le TOTM ne suscitent d'inconvénients par coloration lors des estérifications du TMA avec le 2-éthylhexanol.

EXEMPLE 6.-

30 On utilise les esters trimellitiques mentionnés au tableau III comme plastifiants pour fabriquer des feuilles de poly(chlorure de vinyle) (PVC) limpide. On soumet les feuilles à divers essais pour déterminer si la

quantité de 0,1% de TOTM ou de 0,1% d'huile blanche ajoutée au TMA peut mener à des insuffisances de performance des produits finaux.

Les résultats des essais de performance détaillés
5 au tableau V montrent que ces agents n'induisent pas
d'insuffisance de performance dans les feuilles de PVC. Les
résultats des essais de performance sont équivalents pour
le TMA traité et le TMA non traité. Les essais de
performance comprennent les propriétés de traction, la
10 volatilité sur carbone activé, l'extraction par l'eau
savonneuse, l'extraction par l'huile minérale, la
compatibilité avec l'humidité, le suintement-exsudation au
rouleau, la dureté Shore A et la température de fragilité.

TABLEAU V

Evaluation de la performance de feuilles de
poly(chlorure de vinyle) limpide additionné
comme plastifiant de TOTM fait de TMA traité à
l'huile blanche ou au TOTM

5		Traitement du TMA (N° de l'échantillon de TOTM)		
		Néant (24)	0,1% huile (25)	0,1% TOTM (26)
10	Propriétés de traction			
	Résistance à la traction MPa	23,353	22,898	22,885
	(PSI)	(3387)	(3321)	(3319)
	Module à 100% MPa	15,548	16,010	15,410
15	(PSI)	(2255)	(2322)	(2235)
	Module à 300% MPa	22,023	21,926	20,954
	(PSI)	(3194)	(3180)	(3039)
	Allongement %	349	351	347
	Volatilité sur carbone activé - Perte de poids % (90°C)			
20	24 heures	0,5	0,5	0,5
	48 heures	0,6	0,6	0,6
	Extraction par l'eau savonneuse - Perte de poids % (90°C)			
	48 heures	0,2	0,2	0,2
	72 heures	0,2	0,2	0,2
25	Extraction par l'huile minérale - Perte de poids % (70°C)			
	24 heures	2,4	2,3	2,3
	Compatibilité avec l'humidité - Exsudation (90°C)			
	7 jours	néant	néant	néant
	Suintement - Exsudation au rouleau (température ambiante)			
30	96 heures	néant	néant	néant
	Dureté Shore A			
	Initiale	94	94	93
	10 secondes	89	89	88
	Température de fragilité			
35	Degrés C	-22	-24,9	-22,8

EXEMPLE 7.-

On utilise les esters trimellitiques décrits au tableau III pour mettre en composition du poly(chlorure de vinyle) UL 105°C pour gaines isolantes de fils électriques.

- 5 On évalue ces divers PVC suivant différentes techniques d'essai pour déterminer si l'apport de 0,1% de TOTM ou de 0,1% d'huile blanche au TMA suscite des difficultés de performance avec les produits finaux.

- 10 Les résultats des essais de performance, donnés au tableau VI, montrent que ces additifs ne suscitent pas de difficultés de performance dans les gaines isolantes en PVC pour fils électriques contenant un plastifiant fait du TMA traité. Les essais de performance comprennent des mesures de la résistance à la traction initiale, des mesures
15 de la résistance à la traction après 7 jours à 136°C et le pourcentage de rétention de la résistance à la traction après le traitement de 7 jours.

TABLEAU VI

Evaluation de la performance de gaines isolantes de
fils électriques contenant du plastifiant TOTM
fait au départ de TMA traité avec de l'huile blanche
ou du TOTM comme supprimeur de poussière

5

Traitement du TMA
(N° de l'échantillon de TOTM)

Néant (24)	0,1% huile (25)	0,1% TOTM (26)
---------------	--------------------	-------------------

10 Propriétés de traction

	Résistance à la traction MPa	23,608	23,471	22,885
	(PSI)	(3424)	(3404)	(3319)
	Module à 100% MPa	16,258	16,031	16,148
15	(PSI)	(2358)	(2325)	(2342)
	Module à 300% MPa	21,487	21,368	20,685
	(PSI)	(3109)	(3099)	(3000)
	Allongement %	363	363	353

Vieillissement de 7 jours à 136°C

20	Résistance à la traction MPa	24,794	24,436	23,864
	(PSI)	(3596)	(3544)	(3461)
	Module à 100% MPa	18,499	19,196	18,699
	(PSI)	(2683)	(2784)	(2712)
25	Module à 300% MPa	22,857	23,712	23,002
	(PSI)	(3315)	(3439)	(3336)
	Allongement %	348	330	321

Pourcentage de rétention

30	Résistance à la traction	105	104	104
	Module à 100%	114	119	116
	Module à 300%	107	111	111
	Allongement %	96	91	91

EXEMPLE 8.-

35 On utilise les esters trimellitiques décrits au tableau IV comme plastifiants pour fabriquer des feuilles de poly(chlorure de vinyle) (PVC) limpide. On soumet ces feuilles à l'évaluation suivant différentes techniques d'essai pour déterminer si l'apport de 1,0% de TOTM ou 1,0%

d'huile blanche au TMA susciterait des difficultés de performance avec le produit final. Un apport de 1% (10 000 ppm) de TOTM ou d'huile blanche est un apport réellement élevé pour le traitement et si des difficultés
5 de performance devaient se manifester, elles seraient fort apparentes avec ces apports élevés.

Les données de performance au tableau VII prouvent que les feuilles de poly(chlorure de vinyle) contenant le plastifiant fait du TMA traité avec 1% de TOTM
10 ou 1% d'huile blanche sont sensiblement équivalentes aux feuilles de comparaison dont le plastifiant est préparé avec du TMA exempt de TOTM ou d'huile blanche.

TABLEAU VII

Evaluation de la performance de feuilles de poly-
(chlorure de vinyle) limpide additionné comme plastifiant
de TOTM fait de TMA traité avec de l'huile blanche ou du
TOTM en tant que supprimeur de poussière

5

Traitement du TMA
 (N° de l'échantillon de TOTM)

Néant	0,1% huile	0,1% TOTM
(27)	(28)	(29)

10 Propriétés de traction

	Résistance à la traction MPa	23,698	24,484	23,615
	(PSI)	(3437)	(3551)	(3425)
	Module à 100% MPa	15,521	16,534	15,686
15	(PSI)	(2251)	(2398)	(2275)
	Module à 300% MPa	21,223	22,126	21,078
	(PSI)	(3078)	(3209)	(3057)
	Allongement %	375	365	375

Volatilité sur carbone activé - Perte de poids % (90°C)

20	24 heures	0,6	0,7	0,5
	48 heures	0,6	0,9	0,6

Extraction par l'eau savonneuse - Perte de poids % (90°C)

	48 heures	0,2	0,5	0,2
	72 heures	0,3	0,5	0,3

25 Extraction par l'huile minérale - Perte de poids % (70°C)

	24 heures	2,5	2,1	2,5
--	-----------	-----	-----	-----

Compatibilité avec l'humidité - Exsudation (90°C)

	7 jours	néant	néant	néant
--	---------	-------	-------	-------

Suintement - Exsudation au rouleau (température ambiante)

30	96 heures	néant	néant	néant
----	-----------	-------	-------	-------

Dureté Shore A

	Initiale	95	95	95
	10 secondes	91	91	92

Température de fragilité

35	Degrés C	-24,2	-22,8	-23,6
----	----------	-------	-------	-------

EXEMPLE 9.-

On utilise les esters trimellitiques décrits au tableau IV pour mettre en composition du poly(chlorure de vinyle) UL 105°C pour gaines isolantes de fils électriques.

- 5 On évalue ces divers PVC suivant différentes techniques d'essai pour déterminer si l'apport de 1,0% de TOTM ou de 1,0% d'huile blanche au TMA suscite des difficultés de performance avec les produits finaux. Un apport de 1% (10 000 ppm) de TOTM ou d'huile blanche est un apport
- 10 relativement élevé pour le traitement et si des difficultés de performance devaient se manifester, elles seraient fort apparentes avec ces apports supérieurs.

- Les résultats des essais de performance au tableau VIII démontrent que le poly(chlorure de vinyle) mis
- 15 en composition pour des gaines isolantes de fils électriques avec un plastifiant fait de TMA traité avec 1 % de TOTM ou 1% d'huile blanche est essentiellement équivalent au produit de comparaison mis en composition avec du TOTM préparé à partir de TMA non traité.

TABLEAU VIII

Evaluation de la performance de gaines isolantes de
fils électriques contenant du plastifiant TOTM
fait au départ de TMA traité avec de l'huile blanche
ou du TOTM comme supprimeur de poussière

		Traitement du TMA (N° de l'échantillon de TOTM)		
		Néant (27)	0,1% huile (28)	0,1% TOTM (29)
10	Propriétés de traction			
	Résistance à la traction MPa	23,471	25,291	23,526
	(PSI)	(3404)	(3668)	(3412)
	Module à 100% MPa	16,603	17,893	16,555
15	(PSI)	(2408)	(2595)	(2401)
	Module à 300% MPa	22,498	23,338	22,278
	(PSI)	(3263)	(3392)	(3231)
	Allongement %	345	347	354
Vieillissement de 7 jours à 136°C				
20	Résistance à la traction MPa	25,291	26,042	25,063
	(PSI)	(3668)	(3777)	(3635)
	Module à 100% MPa	19,713	20,499	19,644
	(PSI)	(2859)	(2973)	(2849)
25	Module à 300% MPa	23,691	24,250	23,933
	(PSI)	(3436)	(3517)	(3471)
	Allongement %	340	335	333
Pourcentage de rétention				
30	Résistance à la traction	107	103	106
	Module à 100%	119	115	118
	Module à 300%	106	104	107
	Allongement %	98	96	94

EXEMPLE 10.-

35 On utilise aussi du TMA traité au moyen de 0,1% (1 000 ppm) de TOTM et de 0,1% d'huile blanche pour préparer des résines alkydes et polyesters à base aqueuse utilisées comme revêtements. On n'observe pas de défauts, par exemple des "yeux de poisson", cratères ou pertes de lustre, dans

les couches appliquées ni de différences dans les performances physiques des revêtements formés avec le TMA traité, par comparaison avec les revêtements formés avec le TMA non traité. Ces évaluations prouvent que le TMA traité
5 à l'aide des composés organiques de l'invention est acceptable pour la préparation des revêtements à base aqueuse, ce qui constitue une application importante du TMA.

EXEMPLE 11.-

Suivant le mode opératoire décrit dans
10 l'exemple 2, on introduit 125 g de paillettes d'anhydride phtalique non traité dans un bocal de 480 ml muni d'un bouchon qu'on agite avec le secoueur de tamis. On échantillonne le contenu du bocal pendant 5 heures en maintenant le réglage de la dépression à 4 litres par
15 minute. Pendant ces 5 heures, on recueille 80,6 mg de poussière d'anhydride phtalique. Au cours d'une répétition de l'expérience avec 125 g d'anhydride phtalique traité avec 1 000 ppm d'huile blanche, on recueille 0,6 mg de poussière d'anhydride phtalique sur les filtres au cours des 5 heures.
20 Ces résultats montrent que l'application de l'huile blanche mène à une forte réduction de la quantité de poussière d'anhydride phtalique dégagée dans l'air.

EXEMPLE 12.-

Suivant le mode opératoire de l'exemple 11, on
25 agite pendant 5 heures 125 g de cristaux de dianhydride pyromellitique. Au cours de cette durée, on recueille 44,2 mg de poussière de dianhydride pyromellitique sur le filtre. Au cours d'une répétition de l'expérience avec 125 g de dianhydride pyromellitique traité avec 1 000 ppm d'huile
30 blanche, on ne recueille sur le filtre que 1,0 mg de poussière de dianhydride pyromellitique véhiculée par l'air. Ces résultats montrent que l'application de l'huile blanche comme supprimeur de poussière mène à une forte réduction de la quantité de poussière de dianhydride pyromellitique
35 dégagée dans l'air.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Composition d'anhydride aromatique ayant une
tendance réduite à dégager de la poussière, caractérisée en
5 ce qu'elle comprend un anhydride aromatique solide traité
à l'aide d'un composé organique, dans laquelle le composé
organique est appliqué sur la surface de l'anhydride
aromatique solide, dans laquelle l'anhydride aromatique est
un solide aux températures ambiantes normales et le composé
10 organique est tant liquide que sensiblement non volatil aux
températures et pressions ambiantes normales et dans
laquelle le composé organique ne contient pas de
fonctionnalité anhydride, l'anhydride aromatique étant
présent en une quantité de l'intervalle d'environ 90% en
15 poids à environ 99,999% en poids, sur la base du poids total
de la composition, et le composé organique étant présent en
une quantité de l'intervalle d'environ 0,001% en poids à
environ 10% en poids, sur la base du poids total de la
composition.

20 2.- Composition suivant la revendication 1,
caractérisée en ce que l'anhydride aromatique est présent
en une quantité de l'intervalle d'environ 98% en poids à
environ 99,995% en poids, sur la base du poids de la
composition, et le composé organique est présent en une
25 quantité de l'intervalle d'environ 0,005% en poids à environ
2% en poids, sur la base du poids de la composition.

3.- Composition suivant la revendication 1,
caractérisée en ce que l'anhydride aromatique est présent
en une quantité de l'intervalle d'environ 99,8% en poids à
30 environ 99,99% en poids, sur la base du poids de la
composition, et le composé organique est présent en une
quantité de l'intervalle d'environ 0,01% en poids à environ
0,2% en poids, sur la base du poids de la composition.

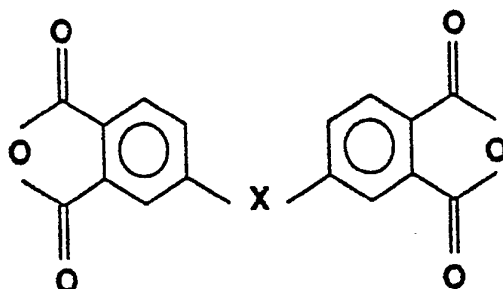
4.- Composition suivante l'une quelconque des
35 revendications précédentes, caractérisée en ce que le
composé organique est un hydrocarbure.

5.- Composition suivant l'une quelconque des

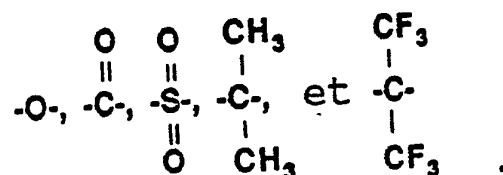
revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le composé organique est choisi dans la classe formée par un ester, une huile minérale, une huile blanche, un polybutène, un polybutène hydrogéné, un alcool, une polyalphaoléfine, une
 5 huile végétale et une huile animale.

6.- Composition suivant la revendication 5, caractérisée en ce que le composé organique est un ester d'un acide choisi dans la classe formée par l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide phtalique,
 10 l'acide trimellitique, l'acide adipique et l'acide oléique.

7.- Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'anhydride est choisi dans la classe formée par l'anhydride trimellitique, l'anhydride phtalique, le dianhydride pyromellitique, le
 15 dianhydride 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique et les anhydrides aromatiques de structure :

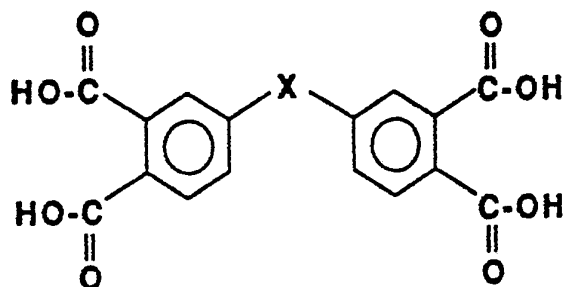


où X est choisi parmi :

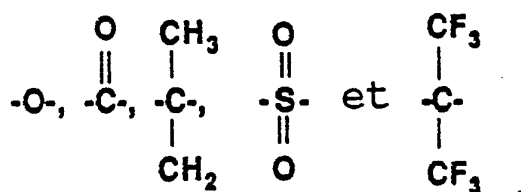


8.- Composition suivant la revendication 7, caractérisée en ce que le composé organique est un ester d'un acide choisi dans la classe formée par l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide trimellitique, l'acide phtalique, l'acide pyromellitique, l'acide
 20

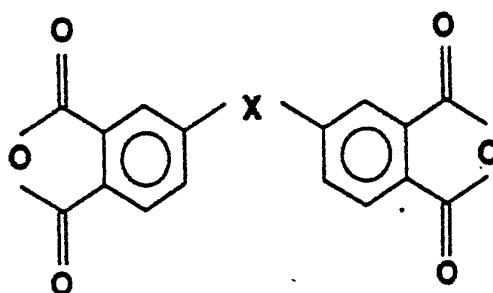
3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique et les acides aromatiques de structure :



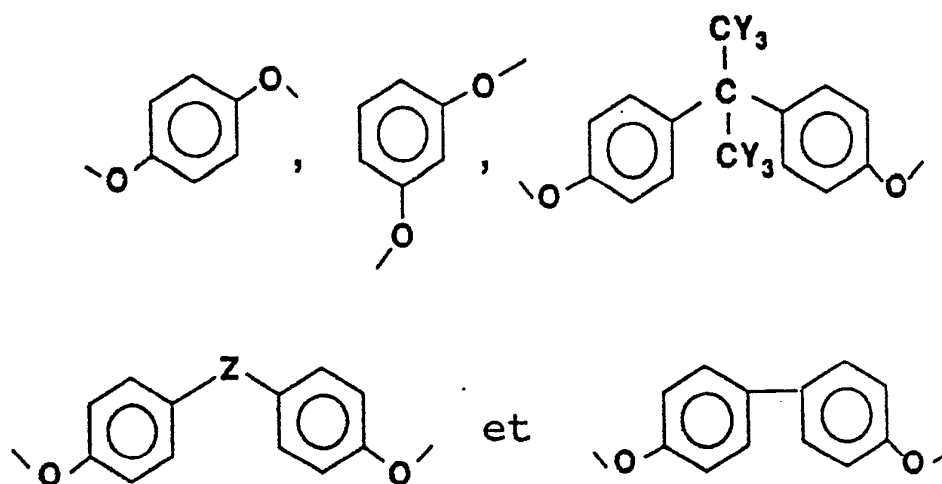
où X est choisi parmi :



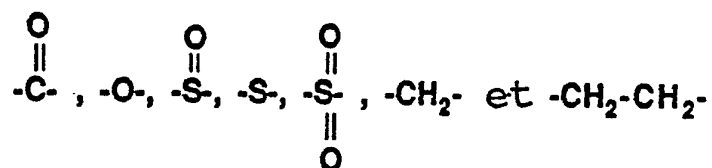
9.- Composition suivant l'une quelconque des
5 revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'anhydride aromatique est de structure :



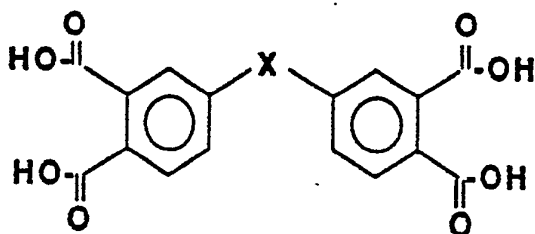
où X est choisi dans la classe formée par :



où Y est H ou F et Z est choisi parmi :

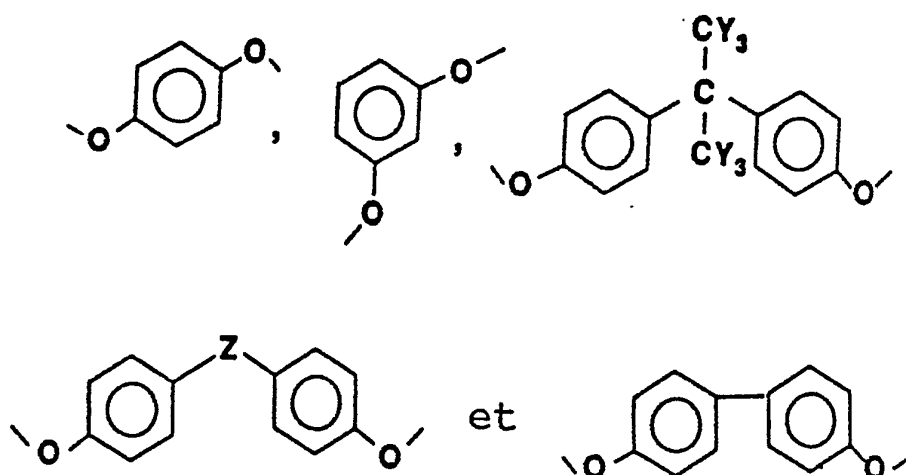


10.- Composition suivant la revendication 9, caractérisée en ce que le composé organique est un ester d'un acide choisi dans la classe formée par l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide trimellitique, l'acide phtalique, l'acide pyromellitique et les acides de structure :

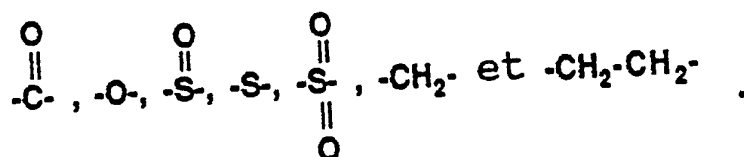


où X est choisi dans la classe formée par :

37



où Y est H ou F et Z est choisi parmi :



11.- Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'anhydride aromatique est l'anhydride trimellitique.

5 12.- Composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'anhydride aromatique est le dianhydride pyromellitique.

10 13.- Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisée en ce que le composé organique est une huile blanche.

14.- Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisée en ce que le composé organique est le 2-éthylhexanol.

15 15.- Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisée en ce que le composé organique est le trimellitate de 2-éthylhexyle.

16.- Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisée en ce que le composé organique est l'alcool isononylique.

20 17.- Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisée en ce que le composé organique est le trimellitate de triisononyle.

18.- Procédé pour supprimer la poussière dégagée par un anhydride aromatique qui est solide aux températures ambiantes normales, lequel procédé est caractérisé en ce qu'il comprend le traitement de l'anhydride aromatique à l'aide d'au moins un composé organique, suivant lequel le composé organique est tant liquide que sensiblement non volatil aux températures et pressions ambiantes normales et suivant lequel le composé organique ne contient pas de fonctionnalité anhydride et dans laquelle le composé organique est appliqué sur la surface de l'anhydride aromatique.

19.- Procédé suivant la revendication 18, caractérisé en ce que le traitement comprend la mise en contact de l'anhydride aromatique avec le composé organique, le composé organique étant incorporé directement à l'anhydride aromatique par agitation.

20.- Procédé suivant la revendication 18, caractérisé en ce que le traitement comprend la pulvérisation du composé organique sur l'anhydride aromatique.

21.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisé en ce que le traitement comprend l'application du composé organique sur l'anhydride aromatique à l'état de solution du composé organique dans un solvant volatil.

22.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 18 à 21, caractérisé en ce que l'anhydride aromatique est traité à l'aide du composé organique pour apporter à l'anhydride aromatique une quantité de composé organique située dans l'intervalle d'environ 10 ppm (en poids) à environ 100 000 ppm (en poids), sur la base du poids de l'anhydride aromatique traité.

23.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 18 à 21, caractérisé en ce que l'anhydride aromatique est traité à l'aide du composé organique pour apporter à l'anhydride aromatique une quantité de composé organique située dans l'intervalle d'environ 100 ppm (en

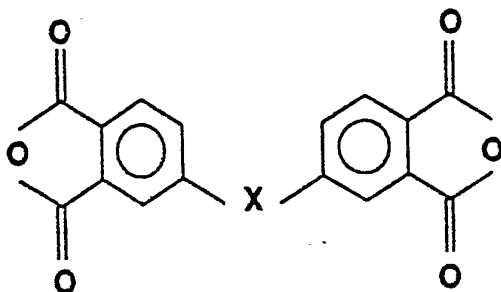
poids) à environ 2 000 ppm (en poids), sur la base du poids de l'anhydride aromatique traité.

24.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 18 à 23, caractérisé en ce que le composé
5 organique comprend un hydrocarbure.

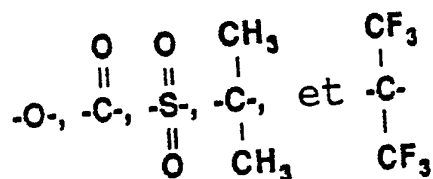
25.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 18 à 23, caractérisé en ce que le composé organique est choisi dans la classe formée par un ester, une
10 huile minérale, une huile blanche, un polybutène, un polybutène hydrogéné, un alcool, une polyalphaoléfine, une huile végétale et une huile animale.

26.- Procédé suivant la revendication 25, caractérisé en ce que le composé organique est un ester d'un
15 acide choisi dans la classe formée par l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide phtalique, l'acide trimellitique, l'acide adipique et l'acide oléique.

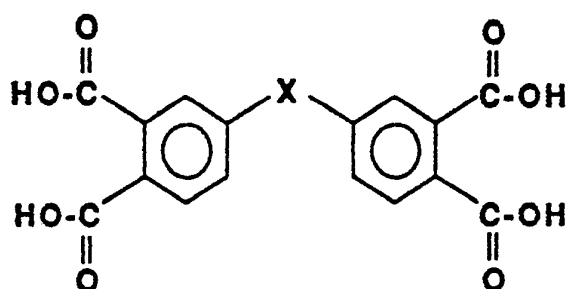
27.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 18 à 26, caractérisé en ce que l'anhydride aromatique est choisi dans la classe formée par l'anhydride
20 trimellitique, l'anhydride phtalique, le dianhydride pyromellitique, le dianhydride 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique et les anhydrides aromatiques de structure :



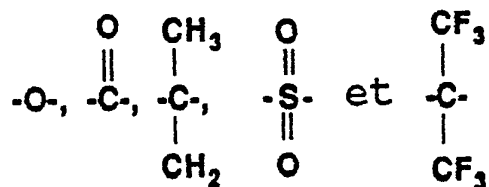
où X est choisi parmi :



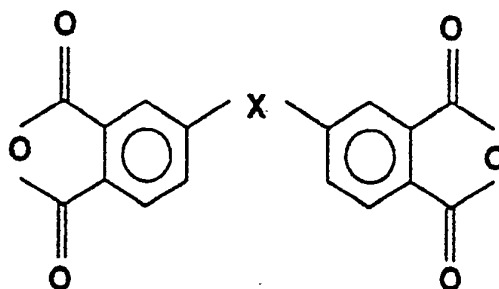
28.- Procédé suivant la revendication 27, caractérisé en ce que le composé organique est un ester d'un acide choisi dans la classe formée par l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide trimellitique, l'acide phtalique, l'acide pyromellitique, l'acide 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique et les acides aromatiques de structure :



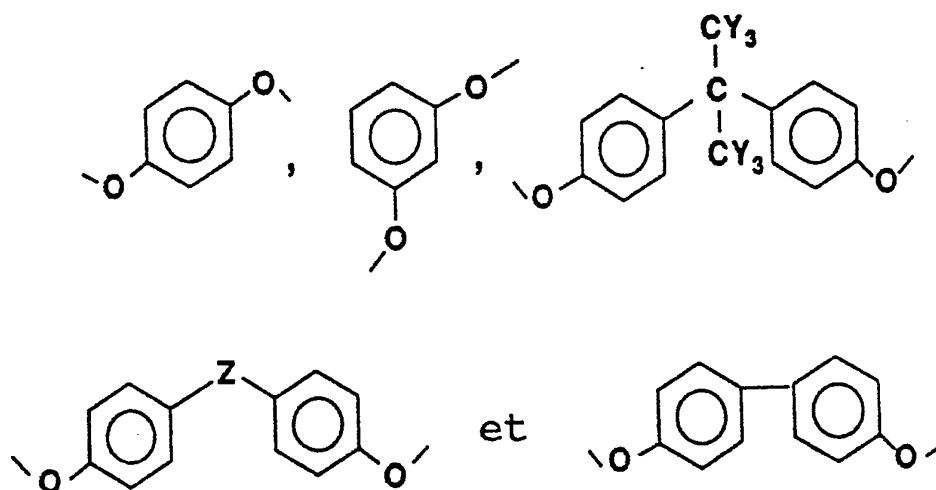
où X est choisi parmi :



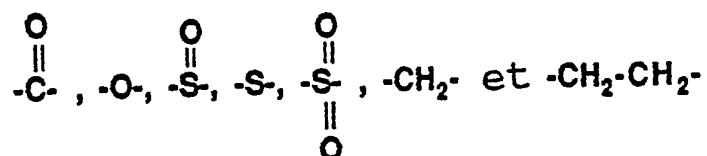
29.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 18 à 26, caractérisé en ce que l'anhydride aromatique est de structure :



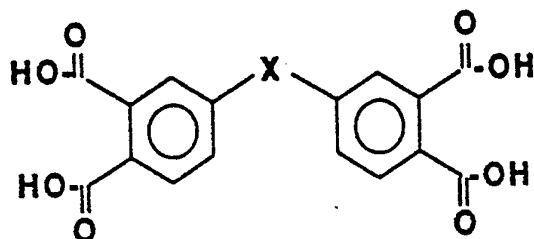
où X est choisi dans la classe formée par :



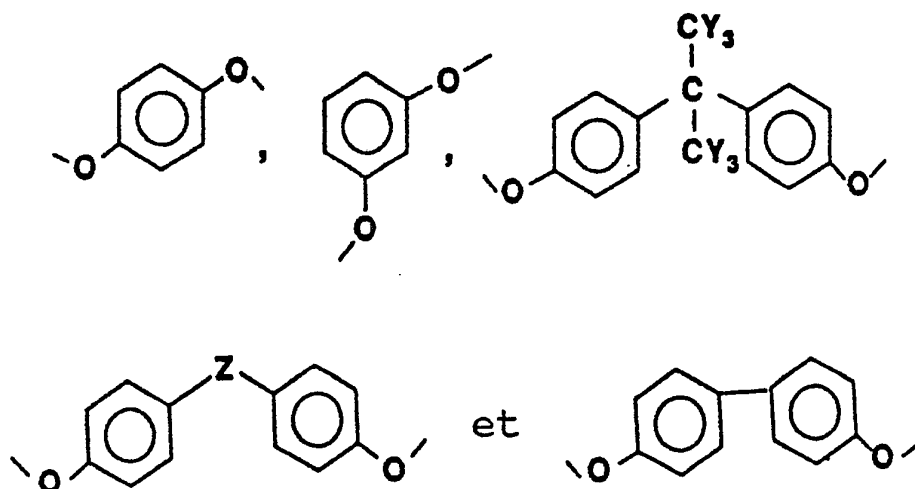
où Y est H ou F et Z est choisi parmi :



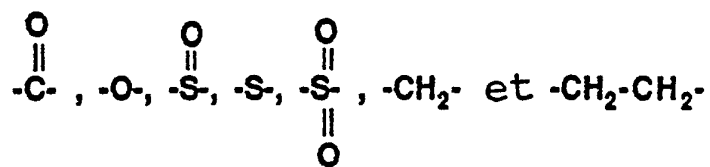
30.- Procédé suivant la revendication 29, caractérisé en ce que le composé organique est un ester d'un
 5 acide choisi dans la classe formée par l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide trimellitique, l'acide phtalique, l'acide pyromellitique et les acides de structure :



où X est choisi dans la classe formée par :



où Y est H ou F et Z est choisi parmi :



31.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 18 à 26, caractérisé en ce que l'anhydride aromatique est l'anhydride trimellitique.

5 32.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 18 à 26, caractérisé en ce que l'anhydride aromatique est le dianhydride pyromellitique.

33.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 31 et 32, caractérisé en ce que le composé
10 organique est une huile blanche.

34.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 31 et 32, caractérisé en ce que le composé organique est le 2-éthylhexanol.

35.- Procédé suivant l'une quelconque des
15 revendications 31 et 32, caractérisé en ce que le composé organique est le trimellitate de tri-2-éthylhexyle.

36.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 31 et 32, caractérisé en ce que le composé organique est l'alcool isononylique.

37.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 31 et 32, caractérisé en ce que le composé organique est le trimellitate de triisononyle.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8901283
BO 2084

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)
X	DE-A-2 538 276 (KALI UND SALZ AG) * page 8 - page 9; exemples 1-2 * * revendications 1-7 * ---	1, 4, 5, 12, 17-24	C07C51/573 C07C63/26 C07C63/331 C07C63/333 C07C63/307 C07C63/313 C05G3/00
Y	FR-A-2 062 452 (RUHRCHEMIE AG) * revendications 1,7,13 * ---	1, 4, 5, 17, 23, 24	
Y	FR-A-2 032 706 (B.A.S.F.) * revendications 1,2,8-10 * ---	1, 4, 5, 17, 23, 24	
Y	DE-C-950 559 (B.A.S.F.) * revendication 1 * ---	1, 4, 5, 17, 23, 24	
D,,, Y	US-A-4 208 433 (BARHAM,JR. ET AL.) * revendications 1-4,10-13 * -----	1, 4, 5, 17, 23, 24	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C07C C05G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
LA HAYE		KLAG M. J.	
18 FEVRIER 1992			
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8901283
BO 2084

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

18/02/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A-2538276	14-04-77	Aucun	
FR-A-2062452	25-06-71	AT-A- 298528	15-04-72
		BE-A- 756433	22-03-71
		DE-A- 1947874	13-05-71
		GB-A- 1326783	15-08-73
		NL-A- 7013938	24-03-71
		DE-A- 2018623	11-11-71
FR-A-2032706	27-11-70	AT-A- 298527	15-04-72
		BE-A- 745587	06-08-70
		DE-A- 1905834	03-09-70
		GB-A- 1292718	11-10-72
		LU-A- 60247	01-04-70
		NL-A- 7001661	10-08-70
		SE-B- 355954	14-05-73
DE-C-950559		Aucun	
US-A-4208433	17-06-80	AU-B- 528741	12-05-83
		AU-A- 4715179	22-11-79
		CA-A- 1137352	14-12-82
		DE-A- 2920272	22-11-79
		FR-A, B 2425811	14-12-79
		GB-A, B 2020957	28-11-79
		JP-B- 1060223	21-12-89
		JP-C- 1575764	24-08-90
		JP-A- 54154545	05-12-79
		NL-A- 7903886	21-11-79
		SE-B- 441413	07-10-85
		SE-A- 7904283	20-11-79