



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.²: C 07 C 179/14

⑫ FASCICULE DU BREVET A5



616 153

②① Numéro de la demande: 14359/76

②② Date de dépôt: 15.11.1976

③① Priorité(s): 18.11.1975 GB 47388/75

②④ Brevet délivré le: 14.03.1980

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 14.03.1980⑦③ Titulaire(s):
Interox Chemicals Limited, London W1R (GB)⑦② Inventeur(s):
Robert Charles Patrick Cubbon,
Newcastle-under-Lyme/Staffs (GB)
Peter John Russell, Wirral/Merseyside (GB)
Robert Eric Talbot, Burtonwood/Ches (GB)
David Thomas Woodbridge, Hitchin/Herts (GB)⑦④ Mandataire:
Kirker & Cie, Genève

⑤④ Procédé de fabrication de peroxyde de diphtaloyle.

⑤⑦ On prépare le peroxyde de diphtaloyle en faisant réagir l'anhydride phtalique avec du peroxyde d'hydrogène aqueux. Afin d'augmenter le rendement de cette réaction, le procédé comprend les étapes de la formation d'une boue ou d'une pâte mobile contenant de l'anhydride phtalique en particules et du peroxyde d'hydrogène aqueux, le maintien de la boue ou de la pâte à l'état mobile jusqu'à ce qu'il se soit formé au moins un peu de peroxyde de diphtaloyle et ensuite la séparation du peroxyde de diphtaloyle de la phase aqueuse.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de peroxyde de diphtaloyle par réaction d'anhydride phtalique avec du peroxyde d'hydrogène aqueux, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de la formation d'une boue ou d'une pâte mobile contenant de l'anhydride phtalique en particules et du peroxyde d'hydrogène aqueux, le maintien de la boue ou de la pâte à l'état mobile jusqu'à ce qu'il se soit formé au moins un peu de peroxyde de diphtaloyle et ensuite la séparation du peroxyde de diphtaloyle de la phase aqueuse.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport initial entre l'anhydride phtalique et le peroxyde d'hydrogène aqueux est compris entre 0,5 et 2 g par ml.

3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le volume de peroxyde d'hydrogène aqueux utilisé initialement représente substantiellement le volume minimum compatible avec l'obtention d'une boue ou d'une pâte mobile, la mobilité étant rétablie à un niveau au moins égal à son niveau initial, au cours de la réaction.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la mobilité est rétablie par addition d'une solution aqueuse.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la solution aqueuse est choisie parmi l'eau, un acide minéral dilué et du peroxyde d'hydrogène aqueux.

6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la concentration du peroxyde d'hydrogène est comprise entre 10 et 45 % en poids.

7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'anhydride phtalique et le peroxyde d'hydrogène est compris entre 2:1 et 1:5.

8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'anhydride phtalique et le peroxyde d'hydrogène est compris entre 4:3 et 1:3.

9. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le pH initial du peroxyde d'hydrogène aqueux en contact avec l'anhydride phtalique est compris dans la zone de pH 0,5 à 3.

10. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'anhydride phtalique est mis à réagir avec le peroxyde d'hydrogène à une température de 25 à 50°C.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que la température est maintenue pendant une courte période entre 25 et 50°C puis en ce qu'on refroidit ou en ce qu'on laisse refroidir jusqu'à la température ambiante.

12. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on fait réagir l'anhydride phtalique avec le peroxyde d'hydrogène pendant 1 à 4 heures.

13. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le peroxyde de diphtaloyle obtenu est ensuite lavé au moyen d'un solvant de l'acide monoperoxyphthalique.

14. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce que le solvant de l'acide monoperoxyphthalique est au moins un solvant choisi parmi l'eau et les alcools aliphatiques à bas poids moléculaire.

15. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le peroxyde de diphtaloyle est maintenu à l'état humide jusqu'à ce qu'il soit mis en contact intime avec une quantité d'un diluant désensibilisant suffisante pour réaliser la désensibilisation.

16. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'on met le peroxyde de diphtaloyle en contact avec un réducteur capable de réagir avec le peroxyde d'hydrogène et l'acide monoperoxyphthalique.

17. Procédé suivant la revendication 16, caractérisé en ce que le réducteur est le sulfite de sodium.

18. Procédé suivant l'une des revendications 16 et 17, caractérisé en ce que le peroxyde de diphtaloyle est d'abord traité avec le réducteur puis est séché par pulvérisation.

Procédé de fabrication de peroxyde de diphtaloyle.

Jusqu'à présent, il a été proposé par A. Baeyer et V. Villiger, en 1901, de préparer le peroxyde de diphtaloyle par réaction entre l'anhydride phtalique et le peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse alcaline diluée. Bien que Baeyer et Villiger n'aient pas signalé de rendements, on n'a obtenu en répétant leur travail, que des rendements de 8 % du maximum théorique, sur la base de l'anhydride phtalique présent initialement. De tels rendements sont économiquement inacceptables.

La présente invention concerne un procédé de fabrication de peroxyde de diphtaloyle, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de la formation d'une boue ou d'une pâte mobile contenant de l'anhydride phtalique en particules et du peroxyde d'hydrogène aqueux, le maintien de la boue ou de la pâte à l'état mobile jusqu'à ce qu'il se soit formé au moins un peu de peroxyde de diphtaloyle et ensuite la séparation du peroxyde de diphtaloyle de la phase aqueuse.

Le mot «mobile» utilisé ici en rapport avec les mots «boue» ou «pâte» indique que la boue ou la pâte est à même d'être mélangée sous les conditions réactionnelles existantes et dans l'appareil choisi.

Il a été trouvé qu'en général la variation du rapport entre le liquide et le solide dans la boue ou la pâte fait varier sa mobilité sous n'importe quelles conditions opératoires dans un appareil de mélange donné. Un rapport solide/liquide adéquat, c'est-à-dire le rapport entre l'anhydride phtalique et le peroxyde d'hydrogène aqueux, est compris dans la zone de 0,5 à 2,0 g par ml, dans le mélange initial. Il est, en particulier, hautement préférable de n'utiliser que juste assez ou seulement un peu plus de liquide que la quantité minimale pour former une boue ou une pâte mobile. En choisissant des agitateurs appropriés, par exemple des mélangeurs à pale en Z, des mélanges contenant le volume minimum de liquide se trouveront en général à l'état d'une pâte épaisse. Au cours de la réaction, au fur et à mesure de la consommation du peroxyde d'hydrogène, le mélange devient moins mobile. La mobilité peut aisément être rétablie en ajoutant de nouvelles quantités de liquide, de préférence de l'acide minéral dilué, de l'eau ou du peroxyde d'hydrogène aqueux. Il est préférable que la quantité de liquide ajouté ne soit pas supérieure à la quantité minimale nécessaire pour rétablir la mobilité. En variante, une quantité suffisante de liquide peut être présente initialement pour éviter la nécessité d'ajouter de nouvelles quantités de liquide. En général, la quantité de liquide à ajouter ne dépend pas seulement de la mesure dans laquelle la quantité de liquide présente initialement dépassait le minimum, mais également de l'appareil de mélange mis en œuvre. La quantité ajoutée se trouve souvent dans la zone de 0 à 1 ml par ml de liquide présent initialement, en sorte que le rapport entre le solide et la quantité totale de liquide se trouve généralement dans la zone de 0,25 à 1,5 g par ml, le plus souvent entre 0,5 et 1,0 g par ml.

La réaction pour produire le peroxyde de diphtaloyle nécessite théoriquement deux moles d'anhydride phtalique par mole de peroxyde d'hydrogène. L'emploi d'un excès de peroxyde d'hydrogène peut être avantageux parce qu'il tend à réduire la quantité d'anhydride phtalique restant dans le produit fini. Par conséquent, on préfère utiliser un rapport molaire entre l'anhydride phtalique et l'H₂O₂ compris entre 2:1 à 2:20, spécialement entre 2:1 et 1:5. On utilise de préférence des rapports compris entre 2:1 et 2:5, et plus particulièrement dans la zone de 2:1 à 1:3. On peut employer un rapport molaire de plus de 2 moles d'anhydride phtalique par mole de peroxyde d'hydrogène, mais cela conduit inévitablement à la présence d'anhydride phtalique dans le produit.

Bien que l'on ne désire pas se lier par une théorie quelconque, on croit qu'une proportion importante de l'anhydride

phthalique reste sous forme de particules et réagit avec le peroxyde d'hydrogène à l'état solide. On peut réduire la possibilité de la présence d'anhydride phthalique résiduel et donc son apparition au cours de l'emploi du produit, en utilisant des particules ayant un diamètre moyen de particule de 10 microns à 50 microns ou au-dessous, telle que celles obtenues par broyage de l'anhydride phthalique en paillettes disponible dans le commerce.

On voit aisément que le rapport molaire entre l'anhydride phthalique et le peroxyde d'hydrogène est lié au rapport entre le solide et le liquide mis en œuvre initialement, à la concentration du peroxyde d'hydrogène dans la solution et à l'éventualité où les quantités supplémentaires de liquide ajouté pour maintenir la mobilité du mélange contiennent du peroxyde d'hydrogène. Ainsi, si le rapport molaire entre l'anhydride phthalique et le peroxyde d'hydrogène est faible, par exemple 3:2, et si le rapport solide/liquide utilisé initialement est faible, par exemple de 0,5:1, la concentration en peroxyde d'hydrogène est aussi relativement faible, dans la zone de 10% en poids. Toutefois, la concentration est ordinairement d'au moins 10% et fréquemment d'au moins 20%. Ainsi, en utilisant un rapport molaire entre l'anhydride phthalique et le peroxyde d'hydrogène de 1:1 à 2:3 et un rapport initial solide/liquide dans la zone de 1:1 à 1:1,5, la concentration en peroxyde d'hydrogène est comprise entre 10 et 45% et de préférence entre 20 et 45% en poids. Il est clair que des rapports molaires entre le peroxyde d'hydrogène et l'anhydride phthalique plus élevés nécessitent des concentrations en peroxyde d'hydrogène plus élevées, des rapports initiaux solides/liquide moins élevés ou l'addition de peroxyde d'hydrogène au cours de la réaction.

La réaction entre l'anhydride phthalique et le peroxyde d'hydrogène peut s'effectuer sans réglage du pH du système, c'est-à-dire au pH obtenue par mise en contact d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène disponible dans le commerce avec l'anhydride phthalique solide. L'ajout d'une petite quantité d'acide, par exemple d'un acide minéral tel que l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique, peut donner lieu à un petit accroissement du rendement de la réaction et l'ajout d'une petite quantité d'alcali, par exemple d'un hydroxyde de métal alcalin tel que l'hydroxyde de sodium, peut avoir tendance à rendre le mélange plus mobile. Il est désirable que le mélange ait un pH mesuré de 0,5 à 3 et, de préférence, de 0,5 à 2,5. Le mélange peut également contenir une petite quantité d'un agent tensio-actif non-ionique, tel qu'un éthoxylate d'alkylphénol comme l'éthoxylate de triméthyl-nonylphénol, opportunément en une quantité de 0,05% à 0,5% en poids, sur la base du poids du mélange.

On a constaté que le mélange devient en général plus mobile lorsqu'on élève la température. Par conséquent, on préfère utiliser une température supérieure à la température ambiante, de préférence, dans la zone comprise entre 25 et 50°C, en évitant ainsi la décomposition accrue du produit qui peut se présenter à des températures supérieures à 50°C. La réaction est normalement terminée après environ 5 heures ou moins, étant donné qu'une durée de réaction plus longue ne tend pas à accroître le rendement en peroxyde de diphtaloyle de manière importante et qu'il peut en résulter une formation de sous-produits indésirables. On peut obtenir des rendements importants après une réaction d'au moins 1 heure, pouvant aller adéquatement jusqu'à 4 heures, plus spécialement à des températures d'environ 35-40°C ou au-delà. Suivant une méthode commode d'exécution du procédé, on mélange de l'anhydride phthalique en particules et du peroxyde d'hydrogène aqueux à une température choisie au préalable dans la zone de 25 à 50°C, on maintient la température pendant une courte période, par exemple 15 minutes, en ajoutant suffisamment de liquide pour maintenir la mobilité du mélange de

réaction, puis on laisse refroidir le mélange à température ambiante pour le restant de la période de réaction.

Le peroxyde de diphtaloyle peut être adéquatement séparé de la phase aqueuse par des techniques usuelles, telles que la filtration ou la centrifugation, en particulier quand le volume de liquide utilisé dans le mélange réactionnel est beaucoup plus grand que la quantité minimale nécessaire pour former une boue ou une pâte mobile. Une séparation supplémentaire peut alors être effectuée par séchage du produit dans un appareil traditionnel, tel qu'un sécheur à pulvérisation ou un sécheur à lit fluidisé. Toutefois, tout spécialement quand on a utilisé à peu près la quantité minimale de liquide au stade de la réaction, il peut être utile de supprimer le stade de la filtration ou de la centrifugation et de passer directement au traitement dans un sécheur à pulvérisation ou à lit fluidisé. Néanmoins, le peroxyde de diphtaloyle à l'état sec et pur est dangereux, et est par exemple sensible aux chocs, en sorte qu'en pratique il est très désirable de mettre le peroxyde de diphtaloyle humide en contact intime avec un diluant avant le séchage, ainsi qu'on le décrit dans la demande de brevet britannique n° 76.14 877 déposée le 14 mai 1976 par la titulaire. Ces diluants peuvent être ajoutées au produit lorsque la réaction est terminée; on emploie par exemple le sulfate de magnésium. Toutefois, d'autres diluants qui sont substantiellement inertes vis-à-vis du peroxyde de diphtaloyle peuvent être présents au cours de la réaction proprement dite. Ces autres diluants comprennent des acides gras, par exemple l'acide laurique, et des aluminosilicates, par exemple des zéolithes ou de la bentonite. La quantité de diluant ou de diluants utilisée est de préférence suffisante pour désensibiliser complètement le produit.

L'un des sous-produits de la réaction entre l'anhydride phthalique et le peroxyde d'hydrogène est l'acide monoperoxyphthalique qui se décompose «in situ» plus rapidement que le peroxyde de diphtaloyle. Par conséquent, il est préférable d'éliminer l'acide monoperoxyphthalique. Un moyen pour ce faire consiste à laver le peroxyde de diphtaloyle avec une petite quantité d'au moins un solvant choisi parmi l'eau et les solvants organiques non acides. Le solvant organique peut être hydrophile, par exemple l'acétone ou un alcool aliphatique à bas poids moléculaire comme l'isopropanol, ou bien il peut être hydrophobe, comme par exemple un hydrocarbure chloré tel que le chloroforme ou un hydrocarbure liquide. Le lavage au moyen de solvants organiques, de préférence au moyen d'alcools à bas poids moléculaire, peut aussi éliminer l'anhydride phthalique. Le lavage peut adéquatement être effectué avant ou après la séparation du produit de la liqueur de la réaction, si un tel stade de séparation est utilisé. Un autre moyen d'éliminer l'acide monoperoxyphthalique consiste à employer un réducteur, comme par exemple le sulfite de sodium. Celui-ci peut aussi éliminer le peroxyde d'hydrogène excédentaire et il forme avantageusement, «in situ», du sulfate de sodium qui constitue un diluant extrêmement satisfaisant. Il est surprenant de constater que le sulfite de sodium ne semble pas réagir de façon marquée avec le peroxyde de diphtaloyle et que, dès lors, le rendement de la réaction reste à peu près inchangé. Il est préférable de traiter le peroxyde de diphtaloyle avec une quantité de sulfite de sodium suffisante pour éliminer l'acide monoperoxyphthalique et le peroxyde d'hydrogène résiduels et aussi de le laver avec un solvant organique, comme on l'a décrit ci-dessus, afin d'éliminer l'anhydride phthalique résiduel.

Le peroxyde de diphtaloyle fabriqué suivant la présente invention peut être utilisé comme initiateur de polymérisation ou comme additif de composition de lavage et de blanchiment.

On va décrire à présent, à titre exclusivement illustratif, quelques modes de réalisation de la présente invention.

Dans chacun des exemples, l'anhydride phthalique a été ajouté à du peroxyde d'hydrogène aqueux contenant – là où

d'est indiqué – les additifs A1 à A5, dans un bécher placé dans un bain d'eau maintenu à la température signalée, et on a obtenu une boue capable d'être agitée. La boue a été agitée en continu au moyen d'un agitateur à pale, l'énergie impartie à l'agitateur étant augmentée après environ 15 minutes, au moment où la boue commençait à s'épaissir rapidement. Des quantités supplémentaires de peroxyde d'hydrogène aqueux (de même concentration) et/ou d'eau ont alors été ajoutées lentement à la boue, en une période d'environ 30 minutes, pour restituer à peu près à la boue sa mobilité initiale. La boue a ensuite été refroidie à la température ambiante pour le 10
 15
 20
 25

Le peroxyde de diphtaloyle (PDP) a ensuite été séparé selon une des techniques A à E, en même temps qu'une impureté, l'acide monoperoxyphthalique (AMPP). Suivant la technique A, la boue a été filtrée et lavée à l'eau, dans les deux cas sous succion, puis séchée. Suivant la technique B, la boue a été agitée avec de l'eau pendant une minute, centrifugée puis séchée. Suivant la technique C, on s'est conformé à la technique A en ajoutant un lavage à l'isopropanol sous succion du gâteau de filtration lavé à l'eau. Suivant la technique D,

on s'est conformé à la technique C en remplaçant l'isopropanol par une solution à 20% d'alcool à brûler dans l'eau. Suivant la technique E, du sulfite de sodium heptahydraté finement broyé (90 g) et de l'eau (40 ml) ont été ajoutés à la boue sous agitation, en refroidissant à l'aide d'un bain de glace, et la crème blanche a été séchée sous vide.

Dans les exemples 2 à 4 et 6 à 10, l'anhydride phthalique consistait en un produit en paquettes disponible dans le commerce et, dans les autres exemples, le produit en paquettes avait été broyé jusqu'à obtenir une dimension moyenne des particules de 50 microns. L'additif A1 consiste en de l'hydroxyde de sodium aqueux en quantité suffisante pour élever le pH jusqu'aux environs de pH 3, l'additif A2 consiste en 0,5 ml d'acide sulfurique 2N, l'additif A3 consiste en 3,0 ml d'hydroxyde de sodium 1N. L'additif A4 consiste en 0,1 ml d'un agent tensio-actif non-ionique, l'éthoxylate de triméthyl-nonylphénol, disponible dans le commerce sous le nom TERGITOL TMN, et l'additif A5 consiste en une combinaison de l'agent tensio-actif non-ionique et de 0,5 ml d'acide sulfurique 2N.

Les conditions de la réaction et les quantités de réactifs et d'eau employées sont résumées au Tableau, dans lequel le rapport molaire indiqué est celui de la quantité totale de peroxyde d'hydrogène par rapport à l'anhydride phthalique (AnP), le rendement est le rendement molaire sur la base de la quantité d'anhydride phthalique ajoutée, et la teneur en poids est basée sur le poids du produit séché obtenu.

Tableau

Exemple N°	Quantités initiales AnP (g)	Quantités ajoutées (ml)		Concen- tration de H ₂ O ₂ pds/pds	Additifs	Addition de diluants		Rapport molaire	Température de réaction °C	Durée de la réaction (h)	Technique de séparation	Rendement (%)		Teneur (%)	
		H ₂ O ₂ (ml)	H ₂ O (ml)			Diluant (g)	H ₂ O (ml)					PDP	AMPP	PDP	AMPP
1	30	30	0	35				1.8	25	20	B	50	10	78	14
2	30	30	0	35				1.8	25	5	B	57	11	72	16
3	30	30	0	35				1.8	35-40	4	A	59	7	70	10
4	30	17	0	35				1.15	35-40	4	A			66	17
5	32	30	10	35				2.25	25-30	4	C	32	3	83	7
6	32	30	10	35				2.25	25-30	4.5	B	54	12	68	19
7	32	30	10	35				2.25	35	4	B	58	20	68	26
8	32	30	10	35				2.25	40	4	A	75	7	93	8
9	32	30	10	35	A1			2.25	25-30	4	B	44	13	65	21
10	1280	1300	400	35		1000	1000	2.25	35-40	1.67	C			42	1
11	32	30	10	35		10	20	2.25	35-40	4	D	65	4	69	4
12	32	30	10	35	A2	10	20	2.25	35-40	4	D	67	3	67	3
13	32	30	10	35	A3	10	20	2.25	35-40	4	D	30	2	51	3
14	32	30	10	35	A4	10	20	2.25	35-40	4	D	74	3	74	3
15	32	30	10	35	A5	10	20	2.25	35-40	4	D	71	2	70	2
16	32	30	10	35		10	20	2.25	35-40	4	E	74	2	32	1
17	32	30	10	35		10	20	1.2	35-40	4	D	78			
18	20	15	7	12.5		6	12	0.6	35-40	4	D	53	4	37	3
19	32	30	10	35		10	20	2.25	35-40	2	D	71	6	62	5