

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

N° 80 16061

Se référant : au brevet d'invention n° 77 32487 du 27 octobre 1977.

(54)

Procédé pour l'obtention d'éthers de xylène-bisphénol bromés oligomères.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 G 65/40.

(22)

Date de dépôt..... 21 juillet 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : RFA, 24 juillet 1979, n° P29 29.914.7.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 6-2-1981.

(71)

Déposant : DYNAMIT NOBEL AG, résidant en RFA.

(72)

Invention de : Klaus-Dieter Steffen et Manfred Thallmeier.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Harlé et Léchopiez,
21, rue de La Rochefoucauld, 75009 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

1.

L'invention concerne un procédé pour l'obtention d'éthers oligomères bromés.

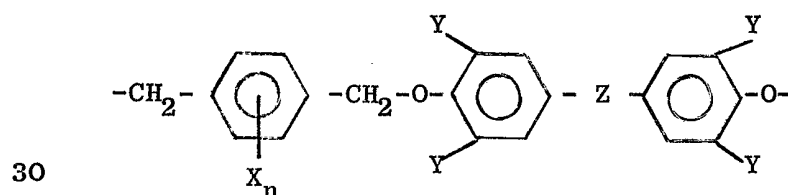
Le brevet principal (demande de brevet 77.32.487) a pour objet des éthers de xylylène-bisphénol bromés oligomères ainsi qu'un procédé pour leur obtention.

Dans ledit brevet principal est décrite la préparation des composés à l'aide de solvants, tels que le dioxane, le méthylglycol ou des aromatiques ayant des points d'ébullition de 85 à 150°C. Le dioxane utilisé dans les exemples présente dans certains cas quelques inconvénients. C'est ainsi que le produit final doit être précipité à l'eau, ce qui peut conduire à la formation de grumeaux et à l'arrêt de l'agitateur. Le dioxane forme avec de l'eau un azéotrope dans lequel l'eau est présente à raison de 17,6 % ce qui conduit à des pertes de dioxane lors du recyclage du solvant. Il existe le danger de formation de peroxydes qui s'accumulent en particulier dans les queues de distillation.

Le méthylglycol peut intervenir dans la réaction avec son groupe OH libre et de ce fait convient moins bien.

Le problème s'était donc posé d'améliorer le procédé de fabrication, notamment en utilisant des solvants appropriés.

L'invention a donc pour objet un procédé pour l'obtention d'éthers de xylylène-bisphénol bromés oligomères renfermant des motifs structuraux de formule



dans laquelle X = Br, Cl ou H n = 0 à 4 et les groupes Y sont, indépendamment les uns des autres, Br, Cl ou H, deux bromes au moins étant contenus dans la somme de X + Y, et Z représente un reste alkylène, en particulier -C(CH₃)-, -CH₂- ou -SO₂-, par réaction de dichlorures et/ou de dibromures de xylylène avec des bisphénols en présence de composés alcalins ou sous forme de sels alcalins entre 85 et 160°C et, éventuellement, avec addition de monophénols ou de composés monohalogénoalkyliques bloquant les groupes terminaux selon la

2.

revendication 5 de la demande de brevet principal, caractérisé en ce qu'on utilise des cétones comme solvants. Des cétones appropriées sont des cétones aliphatiques et cycliques avec 3 à 10 atomes de C.

5 Comme cétones de ce type, on peut citer l'acétone, la méthyléthylcétone, les méthylisopropyl-, méthylisobutyl-, méthyl-t-butyl-, diisobutyl- et di-t-butylcétones, la 2-pentanone, la 3-pentanone, la 2-hexanone, la 3-hexanone, les heptanones, la cycloheptanone, la cyclohexanone, l'acétophénone,
10 l'isophorone, et de préférence la 2-butanone, la méthylisobutylcétone ou la cyclohexanone parmi lesquelles on donne en particulier la préférence à la 2-butanone.

Ces solvants cétoniques forment avec de l'eau des azéotropes qui, lors de la condensation, se séparent à nouveau en une phase aqueuse pauvre en solvant et en une phase cétonique pauvre en H_2O , laquelle, avec sa faible teneur en H_2O , peut sans difficulté être mise en oeuvre pour des réactions ultérieures. A cause de cette miscibilité limitée avec l'eau, ces cétones présentent un avantage supplémentaire, à
20 savoir que le NaBr ou le NaCl formé au cours de la condensation provoque une séparation de la cétone et de l'eau en deux phases distinctes à des concentrations plus faibles qu'avec des solvants purs (effet de relargage). C'est ainsi que, dans le cas de la 2-butanone, il se sépare une phase aqueuse saturée de NaCl (environ 20 %) ou une phase de NaBr (environ 50%)
25 ne contenant que 2 à 3 % de butanone bien que, dans le système H_2O -butanone exempt de sel, 26,3 % de butanone soient solubles dans H_2O à 22°C. Dans la liqueur-mère de butanone se trouvent dissous 2 à 6 % d' H_2O bien que, dans le système exempt de sel, 87,4 % d'eau soient solubles à 23°C. De cette
30 façon, une grande partie du sel et de l'eau est éliminée de façon simple; la liqueur-mère à base de butanone peut être directement utilisée pour les réactions ultérieures ou être distillée.

35 Un avantage du système à base de butanone comme solvant est que le produit final se révèle être aisément filtrable et qu'il n'a pas besoin d'être précipité par de l'eau. A cause de la solubilité plus faible des éthers oligomères dans la plupart des solvants cétoniques, le séchage de ces

3.

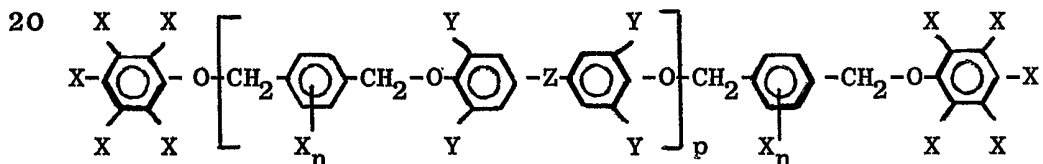
produits est la plupart du temps facilité. La quantité de solvant doit être choisie de façon que pour 1 mole de dichlorure ou de dibromure d'halogène-xylylène il y ait 1 à 2 kg, de préférence 1,2 à 1,4 kg, de solvant.

5 Dans la mesure où les points d'ébullition des cétones utilisées se situent en dessous de la température de réaction, on utilise une pression de 1 à 10 bars.

La réaction est conduite à des températures de 80 à 180°C, de préférence de 120 à 160°C.

10 Il est apparu que seulement au-dessus d'environ 120°C le produit final commence à se dissoudre dans le solvant au point qu'il peut être facilement agité sous forme de phase très visqueuse mobile. Comme agitateur, il est avantageux d'utiliser un agitateur racleur à ancre ou à bandes.

15 Le procédé convient en particulier aux éthers de xylylène-glycol-bisphénol bromés oligomères comportant comme groupes terminaux des restes aryloxy formés à partir de phénols, en particulier des restes aryloxy bromés. Ces éthers répondent à la formule



25 dans laquelle X, Y, Z et n ont la signification indiquée et p est compris entre 2 et 10.

Les phénols appropriés formateurs de groupes terminaux sont notamment le tribromophénol, éventuellement aussi le pentabromophénol et les chlorophénols correspondants.

30 La teneur en brome de ces éthers ne devra pas être inférieure à 40 % en poids, des teneurs en brome supérieures à 60 % en poids étant préférées.

La préparation des éthers de xylylène-bisphénol bromés oligomères s'effectue selon la pratique habituelle; on dissout le bisphénol halogéné avec une quantité stoechiométrique ou légèrement inférieure à la stoechiométrie d'hydroxyde alcalin (sous forme de solution aqueuse) dans le solvant cétonique, on le fait réagir pendant 1 à 4 heures dans un autoclave avec, selon le degré de condensation n désiré, une

4.

quantité supérieure à la stoechiométrie de dihalogénure d'halogéno-xylylène, on ajoute ensuite pour le blocage des groupes terminaux la quantité nécessaire d'un sel alcalin d'halogéno-monophénol et on fait réagir pendant 1 à 4 heures 5 supplémentaires.

Les produits peuvent être obtenus avec de bons rendements de 90 à 98 % de la théorie, se caractérisent par un degré de cristallisation plus élevé que les produits préparés dans le dioxanne et présentent par conséquent des 10 points de ramollissement un peu plus élevés que ces derniers.

Ces éthers oligomères bromés sont des agents d'ignifugation précieux pour tous les homo- et copolymères comme il est décrit dans le brevet principal, auquel l'homme de l'art se référera, si nécessaire.

15 L'invention sera illustrée sans être aucunement limitée par les Exemples suivants :

Exemple 1.

Dans un autoclave en verre à double enveloppe de 1,5 l, relié à un thermostat à huile et équipé d'un agitateur 20 racléur à ancre, d'un thermomètre intérieur, d'un manomètre et d'une cartouche de chargement, on introduit 500 ml de 2-butanone (méthyléthylcétone), 136 g de tétrabromodiane (0,25 mole), 19,5 g de NaOH (0,49 mole) dissous dans 30 ml d'H₂O et 181,3 g de dibromure de tétrabromo-p-xylylène (0,313 25 mole), après quoi l'autoclave est fermé et chauffé sous agitation à 130°C pendant 1,5 heure (pression intérieure : 4 à 5 bars).

Après cela, des solutions de 30 g de tribromophénol (0,09 mole) dans 30 ml de butanone et de 5,5 g de NaOH 30 (0,138 mole) dans 10 ml d'H₂O sont introduites successivement dans la cartouche sous pression et injectées dans l'autoclave sous une pression de N₂ d'environ 6 bars; il en résulte une légère élévation de température d'environ 8°C. On poursuit l'agitation pendant encore 1 heure à 130°C, refroidit la 35 paration, sépare par filtration le produit granulé, et débarrasse le produit du bromure par lavage, tout d'abord avec de la butanone, puis avec H₂O. On sèche ensuite à environ 110°C sous vide d'une trompe à eau.

Après la filtration de la matière solide, la li-

5.

queur-mère se sépare en une phase supérieure importante de butanone et en une petite phase aqueuse inférieure saturée de NaBr.

Rendement	272 g (91,6 % de la théorie)
5 Domaine de ramollissement	: 240 - 50°C
Br	: 67,7 %
Na	: < 0,01 %
Indice d'OH	: 5

Exemple 2.

10 Dans un autoclave en verre (voir exemple 1), on dissout 136 g de tétrabromodiane (0,25 mole) dans 500 ml de butanone et neutralise avec 19,5 g de NaOH (0,49 mole) dissous dans environ 20 ml de H₂O.

Après environ 2 minutes, il se produit un trouble
15 et une élévation de température d'environ 12°C. Après addition de 153,5 g de dichlorure de tétrabromo-p-xylylène (0.313 mole, obtenus par chloration de tétrabromoxylo), l'autoclave est fermé et chauffé à 130°C (4 à 5 bars).

Le précipité aggloméré à environ 115°C se présente
20 sous forme de masse fondue à partir d'environ 125°C. Après 2 heures, on injecte dans l'autoclave, par l'intermédiaire de la cartouche sous pression, 5,5 g de NaOH (0,138 mole) dissous dans 10 ml d'H₂O et 30 g de tribromophénol (0,09 mole) dissous dans 30 ml de butanone et agite pendant 3 heures sup-
25 plémentaires à 130°C.

Après refroidissement, le précipité est séparé par filtration, débarrassé du chlorure par lavage d'une part avec de la butanone, puis avec H₂O.

On sèche à 120°C/14 torrs.

30 Rendement	269 g (90,6 % de la théorie)
Domaine de ramollissement	: 204 - 211°C
Br	: 60,4 %
Cl	: 5,1 %
Na	: < 0,01 %

35 Le produit possède un poids moléculaire moyen (par chromatographie gazeuse) de 3000 à 5000.

Exemple 3.

Dans l'autoclave décrit dans l'exemple 1, on charge successivement 500 ml d'acétone, une solution de 19,5 g de

6.

NaOH dans 30 ml d' H_2O , 136 g de tétrabromodiane (0,25 mole) et 153,5 g de dichlorure de tétrabromo-p-xylylène (0,313 mole). Après fermeture de l'autoclave, on chauffe sous agitation pendant 3 heures à 125°C. On injecte ensuite dans l'autoclave, par l'intermédiaire de la cartouche sous pression, des solutions de 30 g de tribromophénol dans 30 ml d'acétone et de 6 g de NaOH dans 12 ml d' H_2O (élévation de température brève jusqu'à 132°C) et on fait réagir pendant 2,5 heures à 125°C.

10 Après refroidissement, le précipité partiellement aggloméré est fragmenté, mis en suspension dans de l'acétone, filtré et débarrassé du chlorure par lavage avec H_2O . Le produit final est séché à 120°C/14 torrs.

Rendement : 264 g (88,9 % de la théorie)

15 Domaine de ramollissement : 207 - 217°C

η sp/C : 0,05 (1 % dans le o-dichlorobenzène)

Br : 62,6 %

Cl : 4,2 %

Na : <0,01 %

20 Les filtrats acétone/ H_2O réunis ont été acidifiés avec HCl, le précipité obtenu a été séparé par filtration et séché; il était essentiellement constitué par les bromophénols mis en oeuvre. A une température de réaction de 125°C (exemple 3) on a éliminé par filtration 4 g de phénols n'ayant pas réagi, alors qu'on en a éliminé 10 g à 110°C et 18 g à 100°C.

Exemple 4.

Dans un ballon à plusieurs cols, muni d'un agitateur, d'un thermomètre intérieur, d'une colonne de distillation et d'un séparateur d'eau, on a chargé 500 ml de cyclohexanone, 136 g de tétrabromodiane (0,25 mole), une solution de 19,5 g de NaOH dans 20 ml d' H_2O et 181,1 g de dibromure de tétrabromo-p-xylylène (0,313 mole) et on a chauffé sous agitation. Un reflux s'est établi à environ 97°C (température en tête de colonne, point d'ébullition de l'azéotrope). 42 ml d' H_2O /cyclohexanone ont été séparés jusqu'à ce que la température du fond du ballon se fût élevée à 130°C. Après 3 heures, on a ajouté les solutions de 30 g de tribromophénol (0,09 mole) dans 30 ml de cyclohexanone et de 6 g de NaOH

7.

dans 12 ml d'H₂O. Après cela, on a agité une nouvelle fois pendant 2,5 heures à 130°C, moyennant quoi ont été séparés 10 ml d'H₂O supplémentaires.

On a refroidi à 20°C et précipité la solution avec 5 2 l d'H₂O/acétone (1:1). Le précipité a été séparé par filtration, débarrassé du brome par lavage avec H₂O et séché à 100°C/14 torrs.

Rendement	: 285 g (96,0 % de la théorie)
Domaine de ramollissement	: 190 - 200°C
10 Br	: 64,1 %
Na	: < 0,01 %

Exemple 5.

Dans l'appareil en verre décrit dans l'exemple 4, on a fait réagir 500 ml de cyclohexanone, 136 g de tétrabromo-15 diane (0,25 mole), 19,5 g de NaOH (0,49 mole) dans 20 ml d'H₂O et 153,5 g de dichlorure de tétrabromo-p-xylylène (0,313 mole obtenu par chloration à partir de tétrabromoxylène). L'azéotrope cyclohexanone/H₂O bouillait à 98°C; environ 30 ml d'H₂O/cyclohexanone ont été séparés en trois heures si bien 20 que la température intérieure s'était élevée jusqu'à 130°C. On a ensuite ajouté 30 g de tribromophénol dissous dans 30 ml de cyclohexanone et 6 g de NaOH dissous dans 12 ml d'H₂O et séparé une nouvelle fois 18 ml d'H₂O.

Après 2,5 heures de temps de réaction à 130°C, on 25 a refroidi, précipité avec 2 l d'acétone/H₂O (1:1), séparé par filtration la matière solide et débarrassé du chlorure par lavage avec de l'acétone, puis avec H₂O. On a séché à 100°C/14 torrs.

Rendement	: 280 g (94,3 % de la théorie)
30 Domaine de ramollissement	: 192 - 196°C
Br	: 58,7 %
Cl	: 4,9 %
Na	: < 0 01 %

Exemple 6.

35 Dans un autoclave en verre tel que celui de l'exemple 1, on charge 750 ml de méthyl-i-butylcétone (4-méthyl-2-pentanone), 136 g de tétrabromodiane (0,25 mole), une solution de 19,5 g de NaOH (0,49 mole) dans 20 ml d'H₂O et 181,1 g de dibromure de tétrabromo-p-xylylène (0,313 mole), et l'au-

8.

toclave fermé est chauffé pendant 3 heures à 140°C (3-4 bars). Après cela, 30 g de tribromophénol dissous dans 30 ml de méthylisobutylcétone et 6 g de NaOH dissous dans 12 ml d'H₂O sont injectés dans l'autoclave par l'intermédiaire de la
 5 cartouche sous pression. On agite pendant 3 heures supplémentaires à 140°C, puis on refroidit, on sépare le précipité par filtration, on le débarrasse du brome par lavage d'abord avec la méthylisobutylcétone, puis avec H₂O et on sèche. Dans le filtrat de liqueur-mère, il s'est de nouveau séparé une
 10 phase aqueuse saturée de NaBr.

Rendement : 291 g (98,0 % de la théorie)
 Domaine de ramollissement : 230 - 243°C
 Br : 66,6 %
 Na : 0,1 %

15 Exemple 7.

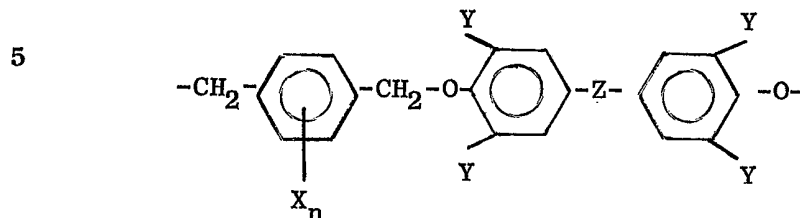
On a répété l'exemple 2 en utilisant, à la place de 500 ml de butanone pure, 500 ml de butanone-liqueur-mère contenant 2,7 % d'eau.

Rendement : 273 g (92,0 % de la théorie)
 20 Domaine de ramollissement : 204 - 210°C
 Br : 60,4 %
 Cl : 5,1 %
 Na : < 0,01 %

9.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour l'obtention d'éthers de xylylène-bisphénol bromés oligomères renfermant des motifs structuraux de formule :



10 dans laquelle $X = \text{Br}, \text{Cl}$ ou H , $n = 0$ à 4 et les groupes Y sont, indépendamment les uns des autres, Br, Cl ou H , deux bromes au moins étant contenus dans la somme de $X + Y$, et Z représente un reste alkylène, en particulier $-\text{C}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2-$ ou $-\text{SO}_2-$, par réaction de dichlorures et/ou de dibromures de
15 xylylène avec des bisphénols en présence de composés alcalins ou sous forme de sels alcalins entre 85 et 160°C et, éventuellement, avec addition de monophénols ou de composés monohalogéno-alkyliques bloquant les groupes terminaux, selon la revendication 5 de la demande de brevet 77.32.487, caractérisé en
20 ce qu'on utilise des cétones comme solvants.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pression est de 1 à 10 bars.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la température est comprise entre 80 et
25 180°C .

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la 2-butanone, la méthylisobutylcétone et la cyclohexanone sont utilisées comme solvants.