ROYAUME DE BELGIQUE

%

MINISTÈRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

# BREVET D'INVENTION

N° 891.191

Classif. Internat. : C07C

Mis en lecture le: 16 -03- 1982

**Le Ministre des Affaires Economiques,**

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;*

~~*Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;*~~

*Vu le procès-verbal dressé le* 19 novembre *19*81 *à* 15 *h.* 45

*au* Service de la Propriété industrielle;

# ARRÊTE :

**Article 1.** — *Il est délivré à* la Sté dite : GREAT LAKES CHEMICAL CORPORATION,
P.O. Box 2200, Highway 52, N.W. West Lafayette, Indiana 47906 (Etats-Unis d'Amérique),
repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles

*un brevet d'invention pour :* Procédé de préparation de composés aromatiques bromés purifiés,

T. 40-D

**Article 2.** — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

*Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.*

*Bruxelles, le* 15 décembre *19* 81

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :
Le Directeur

L. SALPETEUR

# MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

# BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

GREAT LAKES CHEMICAL CORPORATION

p o u r

Procédé de préparation de composés aromatiques bromés purifiés.

---

901191

La présente invention concerne la purification de composés aromatiques bromés tels que l'éther décabromodiphényle et le pentabromophénol, et plus particulièrement un procédé pour purifier des composés aromatiques contenant du brome libre résiduaire et du bromure d'hydrogène en tant que sous-produit.

Il est nécessaire d'atteindre de hauts niveaux de pureté pour les composés aromatiques bromés dont on a trouvé l'utilité en tant qu'agents retardateurs de flamme dans des compositions de polymères. En particulier, il est important que ces produits présentent des taux extrêmement faibles d'impuretés résiduaires constituées par exemple par du brome libre, du bromure d'hydrogène, des catalyseurs retenus dans le produit, des dérivés contenant du brome en tant que sous-produit, et analogues, du fait que la présence de ces impuretés peut avoir un effet indésirable sur les compositions de polymères dans lesquelles ces agents sont utilisés. La pureté est particulièrement importante du point de vue de la couleur, et la stabilité thermique constitue également un paramètre essentiel pour le traitement lors d'opérations de moulage commerciales.

Le haut degré de pureté constitue une considération particulièrement importante dans le cas de l'éther décabromodiphényle, lequel est un agent retardateur de flamme largement utilisé en tant qu'additif à du polystyrène résistant à des chocs importants que l'on emploie pour réaliser les coffrets d'appareils de télévision et autres appareils destinés à la consommation.

La préparation de l'éther décabromodiphényle par bromuration directe de diphényloxyde utilisant le brome lui-même en excès comme solvant de réaction, et telle qu'elle est décrite dans le brevet britannique 1.411.524 publié le 29 Octobre 1975 et dans le brevet US 3.965.197 publié le 22 Juin 1976 au nom de Stepniczka, produit des dérivés fortement bromés comprenant des quantités trop importantes de

brome libre et de bromure d'hydrogène en tant que sous-produit, à l'état occlus.

Le brevet britannique cité décrit divers traitements de purification chimique (par exemple l'injection de dioxyde de soufre pour convertir le brome occlus en acide hydrobromique, et l'injection d'éthylène pour convertir le brome résiduaire en dibromoéthane). Le brevet US cité décrit simplement la récupération du produit bromé à l'état brut et la séparation grossière du brome qu'il contient par injection de vapeur surchauffée et lavage avec de l'acide chlorhydrique dilué et de l'eau chaude. Le brevet ne décrit pas la purification du produit de la réaction brute.

C'est seulement avec difficulté qu'on peut utiliser les procédés de purification traditionnels tels que les techniques de recristallisation lorsqu'il s'agit de substances telles que l'éther décabromodiphényle, du fait de sa solubilité limitée dans les solvants disponibles qui rend la recristallisation à la fois difficile et non économique.

Le brevet US 3.733.366 octroyé le 15 Mai 1973 à Burk décrit un procédé de décoloration du diphényle bromé obtenu en traitant le diphényle avec du brome ou du chlorure de brome dans un solvant de chlorure de méthylène en présence d'un catalyseur constitué par du chlorure d'aluminium. L'auteur du brevet décrit le chauffage du produit à une température comprise entre environ 100°C et 160°C, la température préférée étant située entre environ 110 et 150°C (colonne 2, lignes 7-13). L'étape de chauffage décrite peut avoir lieu au choix en présence de solvants tels que du dibromure d'éthylène, du toluène et des xylènes. Le brevet ne concerne que la décoloration du diphényle bromé et ne décrit pas ce qui pourrait faciliter la purification des substances telles que l'éther décabromodiphényle en utilisant une étape de traitement à chaud.

Le brevet US 2.022.634 octroyé le 26 Novembre 1935 à Britton concerne l'halogénation du diphényloxyde et décrit (page 2, colonne 1, lignes 3-7) le chauffage du mélange de la réaction au-dessus de 75°C, et de préférence entre 250 et 350°C, pour détruire les produits d'addition à base de brome. Les produits de ce brevet ne sont pas complètement

bromés, et l'auteur du brevet ne mentionne pas que le brome libre, plutôt que les produits d'addition à base de brome, peut être éliminé par un tel traitement à chaud.

Le brevet US 3.752.856 accordé le 14 Août 1973 à Nagy et associés concerne un procédé de production de composés bromés dans lequel un mélange intime de brome et d'une substance organique de départ est obtenu par mélange physique au moyen d'un mélangeur du type Sigma. Après bromuration, l'appareil est balayé avec de l'air sec, de préférence à basse pression, pour éliminer l'acide hydrobromique résiduaire et, si c'est le cas, le brome en excès, et on laisse ensuite refroidir l'ensemble de la masse tout en continuant l'opération de broyage. En règle générale, le produit aromatique bromé est obtenu sous forme de poudre (colonne 3, lignes 5-11).

L'auteur du brevet suggère de faire passer de l'ammoniac gazeux dans l'appareil pour neutraliser "l'acide hydrobromique et éventuellement le brome retenu dans le produit" et poursuit en décrivant la purification du "produit brut" par "lavage avec de l'eau acidifiée ou mieux encore par broyage au mouillé en présence d'un acide inorganique dilué, suivi par un lavage à l'eau et par un séchage". Cette référence suggère également que la "recristallisation dans un solvant approprié présente une autre possibilité de purification".

L'Exemple III de Nagy et associés consiste en une préparation de décabromodiphényle dans laquelle le produit brut a été "chauffé à la température de 200°C à pression normale et dans un courant d'azote...", le produit en résultant contenant plus de 2% en poids d'ammonium et d'impuretés de bromure d'aluminium. Dans l'Exemple IX de ce brevet, du décabromodiphényle à l'état brut a d'abord été soumis à de l'air sec à 70°C sous vide (200 mm de Hg), suivi par un chauffage à 150-200°C "sous un courant d'air". La récupération a été obtenue par lavage du "produit brut" avec de la NaOH agueuse. A l'Exemple IV qui concerne de l'éther décabromodiphényle, la purification est effectuée par une recristallisation dans du chlorobenzène.

Le brevet US 3.833.674 octroyé le 3 Septembre 1974 à

Brackenridge décrit un procédé de polybromuration de composés aromatiques comprenant le diphényléther selon lequel on fait réagir un composé aromatique avec du brome en présence d'un solvant constitué par du bromure de méthylène. Le brevet indique (colonne 2, lignes 11-15) qu'un "perfectionnement essentiel" de l'invention consiste dans l'isolation du produit par précipitation du mélange de la réaction en y ajoutant du méthanol ou analogue comme précipitant.

Brackenridge décrit quatre manières d'augmenter la pureté du produit (colonne 4, lignes 46 et suivantes). Plus particulièrement, le brevet suggère l'exclusion de la lumière du bromure de méthylène et du méthanol ainsi que de la réaction et des étapes de récupération, la réduction de la température à un point minimum et l'utilisation d'un solvant distillé et d'un agent de précipitation (idem, lignes 60-68).

Il résulte de ce qui précède que la technique de l'art antérieur a complètement échoué dans son appréciation sur la possibilité d'appliquer les techniques de la présente invention à la purification de composés aromatiques bromés tels que l'éther décabromodiphényle. En particulier, l'art antérieur n'a pas reconnu l'importance du fait que l'éther décabromodiphényle brut est thermiquement stable, et encore moins du fait que la stabilité thermique est directement contrôlée par l'exclusion substantielle d'impuretés d'hydrocarbures aliphatiques et alicycliques des substances brutes utilisées. Cette technique antérieure ne décrit pas non plus l'importance du contrôle précis des dimensions des particules du produit aromatique bromé qui doit être soumis à l'étape de chauffage par une élimination souhaitable du brome, du bromure et des autres impuretés.

En conséquence, un but principal de l'invention est de proposer un procédé de production de composés aromatiques bromés purifiés qui soit supérieur aux techniques utilisées jusqu'ici.

Un autre but est de proposer un procédé du caractère décrit, susceptible d'être utilisé de façon économique pour purifier l'éther décabromodiphényle.

Un autre but encore est de proposer un procédé pour

obtenir de l'éther décabromodiphényle thermiquement stable et pouvant être purifié selon la présente invention.

Les buts, avantages et caractéristiques de la présente invention qui viennent d'être mentionnés, et d'autres encore, peuvent être obtenus grâce à un procédé de purification de composés aromatiques bromés bruts tels que l'éther décabromodiphényle, procédé comprenant les étapes consistant en un broyage de l'éther décabromodiphényle brut pour obtenir des particules ayant de façon prédominante un diamètre inférieur à environ 20 microns, la totalité des particules ayant un diamètre sensiblement inférieur à environ 100 microns, puis à chauffer l'éther décabromodiphényle broyé et brut à une température d'environ 150-300°C pendant une durée suffisante pour obtenir l'élimination substantielle des impuretés qu'il contient.

Avantageusement, l'éther décabromodiphényle purifié peut être soumis à une étape finale de broyage après le chauffage, pour réduire les dimensions des particules (qui peuvent s'agglomérer dans une certaine mesure lors de l'étape de chauffage). Cette seconde étape de broyage permet non seulement d'obtenir un produit purifié dont le diamètre des particules est plus acceptable, mais également de réduire encore plus le niveau des impuretés, surtout quand la combinaison des opérations de broyage et de chauffage utilisées initialement n'a pas permis d'atteindre le degré de purification souhaité.

On a constaté en outre que le procédé qui précède est particulièrement efficace quand il est utilisé avec de l'éther décabromodiphényle thermiquement stable, tel qu'il est obtenu par bromuration directe de diphényloxyde dans un excès de brome sans que d'autres solvants de réaction soient présents et en présence d'un catalyseur de bromuration. L'éther décabromodiphényle thermiquement stable de ce type peut être obtenu en éliminant de façon substantielle du diphényloxyde et du brome les impuretés contenant des groupes d'hydrocarbures aliphatiques et alicycliques.

L'éther décabromodiphényle ("EDBDP") brut non purifié produit par bromuration directe du diphényloxyde ("DPO"), également connu sous le nom de diphényléther, dans un

excès de brome et sans la présence d'autres solvants de réaction et en présence d'un catalyseur de bromuration, se présente typiquement sous une couleur jaune-orange pâle, contient environ de 300 à 1000 ppm de brome pur occlus et en excès de 400 ppm du bromure d'hydrogène occlus et a une stabilité thermique faible. Pour des raisons qui sont bien connues dans l'art, il est très souhaitable d'éliminer le brome, le bromure d'hydrogène et autres impuretés occluses avant d'utiliser l'éther décabromodiphényle en tant qu'agent retardateur de flamme dans du polystyrène et autres polymères résistant à des chocs élevés.

Bien que le produit brut puisse être purifié par des recristallisations multiples à partir d'un solvant approprié, la substance est tellement insoluble dans les solvants connus que la purification par recristallisation n'est pas économique et n'est pas pratique.

Selon la présente invention, on a constaté que l'éther décabromodiphényle brut, spécialement l'éther décabromodiphényle brut thermiquement stable, peut être facilement purifié avec certitude en broyant l'éther décabromodiphényle brut de manière à obtenir des particules ayant de façon prédominante un diamètre inférieur à environ 20 microns, et dont la totalité a un diamètre sensiblement inférieur à environ 100 microns. Ensuite, l'éther décabromodiphényle broyé et brut est chauffé à une température comprise entre environ 150 et 300°C pendant une durée suffisante pour obtenir l'élimination substantielle des impuretés qu'il contient. Avantageusement, l'éther décabromodiphényle purifié peut être soumis à une étape de broyage final pour réduire les dimensions des particules.

Stabilite thermique

Un paramètre important lorsqu'il s'agit d'obtenir de l'éther décabromodiphényle de pureté désirée est constitué par la stabilité thermique de la substance. L'expression "thermiquement stable" indique ici que l'éther décabromodiphényle brut peut être chauffé à une température d'environ 250-300°C sans décoloration significative. L'éther décabromodiphényle brut thermiquement stable que l'on souhaite est obtenu par bromuration directe du diphényloxyde avec un excès de bromure et sans qu'un autre solvant de réaction

soit présent, en utilisant des catalyseurs tels que du fer, des halogénures de fer, de l'aluminium, des halogénures d'aluminium et analogues. Pour obtenir l'éther décabromodiphényle thermiquement stable souhaité, il est d'importance critique d'utiliser du brome et du diphényloxyde fortement purifiés. En particulier, il est nécessaire d'éliminer pratiquement du brome et du diphényloxyde des impuretés contenant des groupes d'hydrocarbures aliphatiques et alicycliques.

Dans le cas du diphényloxyde, on peut tolérer la présence d'impuretés courantes telles que du dibenzofuranne et du 2-phénylphénol à des niveaux aussi élevés que 5000 p.p.m. D'autres impuretés possibles du diphényloxyde, telles que des dérivés du diphényléther méthylé (par exemple le 4-méthyldiphényléther et le 3,5-diméthylphényléther ), ont un effet adverse sur la stabilité thermique de l'éther décabromodiphényle produit à partir de ces substances. On pense que le résultat qui vient d'être mentionné vient de la présence de groupements aliphatiques sur la molécule qui, lorsqu'elle est bromée, donnent naissance à des composés aliphatiques thermiquement instables.

Dans le cas du brome, on a constaté que la substance doit être essentiellement exempte d'hydrocarbures et ne doit contenir que de faibles quantités de chloroforme et de tétrachlorure de carbone. Le brome produit de façon classique contient des quantités significatives d'huiles d'hydrocarbures, et il est souhaitable de réduire leur teneur à 5 p.p.m. ou moins pour obtenir l'éther décabromodiphényle thermiquement stable que l'on recherche.

Lors de la bromuration de l'éther décabromodiphényle, les impuretés qu'il contient telles que du chloroforme et du tétrachlorure de carbone semblent être transformées en bromoforme et en tétrabromure de carbone qui n'ont qu'un faible effet adverse sur la stabilité thermique de l'éther décabromodiphényle.

Les impuretés constituées par des huiles d'hydrocarbures et que l'on trouve normalement dans le brome de fabrication classique sont des substances à point d'ébullition élevé que l'on peut éliminer par distillation, le brome en

201191

résultant contenant de l'eau, du chloroforme et du tétrachlorure de carbone qui constituent les seules impuretés significatives.

En variante, on peut préparer du brome pratiquement exempt de contaminants organiques en traitant du brome impur avec de l'aluminium métal ou du chlorure d'aluminium, suivi par une distillation. Le traitement à l'aluminium transforme le chloroforme et le tétrachlorure de carbone en bromoforme et en tétrabromure de carbone dont le point d'ébullition est plus élevé et qui peuvent être séparés avec les hydrocarbures huileux par simple distillation du brome. Si l'on fragmente cette substance en ayant recours à un rapport de reflux élevé, on obtient du brome qui ne contient pratiquement que de l'eau comme impureté.

Broyage

Comme noté, on broie de préférence l'éther décabromodiphényle brut au moyen de dispositifs appropriés de manière que le diamètre des particules soit de façon prédominante inférieur à 20 microns et que l'ensemble de ces particules ait un diamètre sensiblement inférieur à 100 microns.

L'expression "de façon prédominante" utilisée ici signifie qu'une proportion substantielle des particules (c'est-à-dire environ 50% ou plus en poids) a un diamètre inférieur au diamètre spécifié (par exemple 20 microns) mais que des quantités appréciables (par exemple jusqu'à environ 50% en poids) de particules de plus grandes dimensions peuvent être présentes tout en convenant aux objectifs visés par l'invention. Selon la présente invention, on peut utiliser pour la détermination des dimensions des particules un analyseur de dimensions de particules modèle "PA-II Coulter Counter" (fabriqué par Coulter Electronics. Inc., Hialeah, Floride) dont les ouvertures sont de 30 et 70 microns. On a également vérifié ces dimensions par des observations visuelles microscopiques. Tous les pourcentages spécifiés ici sont exprimés en poids, sauf indication contraire.

Le broyage peut être effectué au moyen de tout dispositif de broyage approprié tel qu'un broyeur à air, un broyeur à sable, un broyeur à boulets, un broyeur à marteaux

291191

ou analogues. On a constaté que les procédés par broyage à l'air sont particulièrement efficaces lorsqu'il s'agit d'un broyage à grande échelle d'éther décabromodiphényle brut selon l'invention.

Les Exemples suivants décrivent le broyage du décabromodiphényle brut selon l'invention.

EXEMPLE I

On a broyé de l'EDBDF brut dans un broyeur à air du commerce réglé de manière à produire une vaste gamme de dimensions des particules. L'examen microscopique a révélé l'existence de particules dont le diamètre variait de moins de 0,5 micron à 100 microns. Environ 3,9% des particules avaient un diamètre supérieur à 45 microns (tamis de maille 325). La répartition des dimensions des particules, telle qu'elle est déterminée par l'analyse au compteur Coulter, est indiquée dans le Tableau I.

TABLEAU I

Analyse des dimensions des particules du EDBDP de l'Exemple I

| Dimensions des particules (microns) | % en poids de l'échantillon ouvertures de 70 µ | % en poids de de l'échantillon ouvertures de 30 µ |
|---|---|---|
| 0.63-0.79 | | 4.3 |
| 0.79-1.00 | | 4.9 |
| 1.00-1.26 | | 4.6 |
| 1.26-1.59 | 8.0 | 6.5 |
| 1.59-2.00 | 8.2 | 7.5 |
| 2.00-2.52 | 7.7 | 8.4 |
| 2.52-3.17 | 8.8 | 8.3 |
| 3.17-4.00 | 8.9 | 8.5 |
| 4.00-5.04 | 9.2 | 8.7 |
| 5.04-6.35 | 8.5 | 6.8 |
| 6.35-8.00 | 8.2 | 8.2 |
| 8.00-10.1 | 8.0 | 6.7 |
| 10.1-12.7 | 6.7 | 7.2 |

891191

| Dimensions des particules (microns) | % en poids de l'échantillon ouvertures de 70 µ | % en poids de de l'échantillon ouvertures de 30 µ |
|---|---|---|
| 12.7-16.0 | 5.7 | 7.5 |
| 16.0-20.2 | 4.0 | 5.0 |
| 20.2-25.4 | 2.8 | |
| 25.4-32.0 | 3.0 | |
| 32.0-40.3 | 1.0 | |

| Dimensions des ouvertures (microns) | 50% en poids < microns | 90% en poids < microns |
|---|---|---|
| 30 | 4.0 | 13.5 |
| 70 | 5.0 | 17.5 |

Le EDBDP broyé et brut obtenu selon cet Exemple contient des particules qui ont de façon prédominante un diamètre inférieur à environ 20 microns en diamètre et qui sont pratiquement dans leur totalité inférieures à 100 microns en diamètre, et il en sera fait référence dans ce texte par les expressions de "groupe EDBDP" ou de "EDBDP de l'Exemple 1".

EXEMPLE II

On a broyé du EDBDP brut dans un broyeur à air de manière à produire des particules ayant pratiquement en totalité un diamètre inférieur à 20 microns. L'examen microscopique a révélé une vaste répartition de particules entre 1 et 10 microns, de nombreuses particules dans la gamme comprise entre 5 et 10 microns, et quelques particules dans la gamme comprise entre 20 et 50 microns. La répartition des dimensions des particules, telle qu'elle est déterminée par l'analyse au compteur Coulter, est indiquée dans le Tableau II.

891191

TABLEAU II

Analyse des dimensions des particules du EDBDP de l'Exemple II

| Dimensions des particules (microns) | % en poids de l'échantillon passant par des ouvertures de 70 µ | % en poids de de l'échantillon passant par des des ouvertures de 30 µ |
|---|---|---|
| 0.63-0.79 | | 3.2 |
| 0.79-1.00 | | 4.0 |
| 1.00-1.26 | | 4.3 |
| 1.26-1.59 | 7.0 | 6.3 |
| 1.59-2.00 | 8.5 | 7.6 |
| 2.00-2.52 | 8.8 | 8.6 |
| 2.52-3.17 | 10.3 | 8.8 |
| 3.17-4.00 | 10.7 | 9.9 |
| 4.00-5.04 | 10.5 | 11.0 |
| 5.04-6.35 | 10.8 | 9.3 |
| 6.35-8.00 | 10.8 | 7.6 |
| 8.00-10.1 | 9.3 | 7.7 |
| 10.1-12.7 | 8.2 | 7.5 |
| 12.7-16.0 | 3.3 | 5.3 |
| 16.0-20.2 | 1.3 | |
| 20.2-25.4 | 0 | |
| 25.4-32.0 | 0.8 | |
| 32.0-40.3 | | |

| Dimensions des ouvertures (microns) | 50% en poids < microns | 90% en poids < microns |
|---|---|---|
| 30 | 3.9 | 11.5 |
| 70 | 4.5 | 11.5 |

Les particules de EDBDP obtenues selon cet Exemple ont façon prédominante un diamètre inférieur à environ 4 microns, 90% environ au moins des particules ayant un diamètre

201191

inférieur à environ 15 microns et les particules étant pratiquement en totalité inférieures à 20 microns en diamètre. Selon l'invention, on préfère un groupe EDBDP brut correspondant à ces critères de dimensions des particules, et il en sera fait référence ici par les expressions de "EDBDP fin" ou de "EDBDP de l'Exemple II".

EXEMPLE III

On a fait passer trois fois du EDBDP brut dans un broyeur à air de manière à obtenir de l'EDBDP broyé très fin. L'examen microscopique a montré que la plupart des particules avaient un diamètre inférieur à 5 microns, les particules plus importantes étant comprises dans la gamme de 10 à 15 microns. L'analyse des dimensions des particules au compteur Coulter est indiquée dans le Tableau III.

TABLEAU III

Analyse des dimensions des particules du EDBDP de l'Exemple III

| Dimensions des particules (microns) | % en poids de l'échantillon passant par des ouvertures de 70 µ | % en poids de de l'échantillon passant par des des ouvertures de 30 µ |
|---|---|---|
| 0.63-0.79 | | 4.6 |
| 0.79-1.00 | | 6.5 |
| 1.00-1.26 | | 7.3 |
| 1.26-1.59 | 15.5 | 12.9 |
| 1.59-2.00 | 17.4 | 16.4 |
| 2.00-2.52 | 15.5 | 18.1 |
| 2.52-3.17 | 14.9 | 14.7 |
| 3.17-4.00 | 11.6 | 8.9 |
| 4.00-5.04 | 9.2 | 6.4 |
| 5.04-6.35 | 6.2 | 4.2 |
| 6.35-8.00 | 4.4 | 2.0 |
| 8.00-10.1 | 3.2 | 0.6 |
| 10.1-12.7 | 1.0 | 0 |
| 12.7-16.0 | 0.5 | 0 |

0 1 191

| Dimensions des particules (microns) | % en poids de l'échantillon passant par des ouvertures de 70 µ | % en poids de de l'échantillon passant par des des ouvertures de 30 µ |
|---|---|---|
| 16.0-20.2 | | 0 |
| 20.2-25.4 | | |
| 25.4-32.0 | | |
| 32.0-40.3 | | |

| Dimensions des ouvertures (microns) | 50% en poids < microns | 90% en poids < microns |
|---|---|---|
| 30 | 2.1 | 4.5 |
| 70 | 2.7 | 6.2 |

Le groupe EDBDP très fin obtenu selon l'Exemple III comprend des particules qui ont de façon prédominante un diamètre inférieur à 3 microns, 90% environ au moins étant inférieures à 5 microns en diamètre et les particules ayant pratiquement en totalité un diamètre inférieur à environ 15 microns. On préfère plus spécialement le EDBDP broyé brut correspondant à ces critères et il en sera fait référence ici par les expressions de "EDBDP très fin" ou de "EDBDP de l'Exemple III".

EXEMPLE IV

Dans un but comparatif, on a examiné microscopiquement de l'EDBDP brut prélevé directement du filtre de récupération du produit. Cet examen a révélé que pratiquement toutes les particules avaient un diamètre inférieur à 100 microns, la plupart des particules étant dans la gamme comprise entre 30 et 60 microns et seules quelques particules étant inférieures à 30 microns. On a observé que d'autres échantillons provenant du filtre comprenaient un très grand nombre de particules comprises dans la gamme de 100 à 300 microns. Il sera fait ici référence à la substance non broyée du type observé dans cet Exemple par les expressions de "EDBDP non broyé" ou de "EDBDP de l'Exemple IV".

291191

Chauffage

L'éther décabromodiphényle broyé brut est chauffé pendant une durée et à une température suffisantes pour déterminer l'élimination substantielle du brome libre, du bromure et des autres impuretés qu'il contient. La température minimale qu'il faut atteindre pour tirer profit de la présente invention est d'environ 150°C. Cependant, il est souhaitable que la substance broyée soit chauffée à une teméprature d'au moins 175°C environ, et de préférence d'au moins 200°C environ.

Il n'y a pas de durée de chauffage maximale préférable, bien qu'on obtienne habituellement des avantages significatifs en chauffant pendant une durée supérieure à environ 1 heure. L'éther décabromodiphényle fond à des températures supérieures à 300°C, et il en résulte que la température maximale avantageuse selon l'invention est d'environ 300°C et de préférence d'environ 275°C.

Génralement, les durées de chauffage et les températures sont en relation inverse. C'est ainsi que pour des durées de chauffage plus courtes, il faut utiliser en général des températures de chauffage plus élevées (ou vice versa) pour atteindre le même degré d'élimination des impuretés. De même, le degré de fragmentation lors de l'étape de broyage a un effet sur les durées et les températures qu'il faut employer.

C'est ainsi que pour l'EDBDP de l'Exemple I (c'est-à-dire la substance broyée de façon relativement grossière), les durées et les températures de chauffage minimales nécessaires pour atteindre les buts de purification de l'invention sont en général plus longues et/ou plus élevées que ce n'est le cas pour l'EDBDP de l'Exemple II ou de l'Exemple III. C'est ainsi que l'EDBDP de l'Exemple I doit être chauffé pendant au moins 1 heure à une température d'au moins 250°C environ.

Cependant, quand on purifie selon l'invention un EDBDP plus finement broyé, les températures de chauffage minimales qui sont nécessaires sont un peu inférieures. C'est ainsi que l'EDBDP de l'Exemple II n'a besoin d'être chauffé qu'à une température d'au moins 225°C environ pendant

801191

environ 30 minutes au moins.

De l'éther décabromodiphényle très fin (c'est-à-dire le EDBDP de l'Exemple III) n'a besoin d'être chauffé qu'à une température d'au moins 175°C environ pendant 30 minutes ou plus. En fait, l'EDBDP très fin peut même être purifié en étant chauffé à des températures aussi basses que 150°C pendant environ 4 heures ou plus.

Inversement, quand on a recours à des températures plus élevées, on peut réduire fortement les durées du chauffage. C'est ainsi que lorsque l'EDBDP fin est chauffé à une température de 275°C, la durée du chauffage est d'environ 10 minutes ou moins, et on peut purifier l'EDBDP très fin en 2 minutes environ en le chauffant à 275°C.

Le broyage est une caractéristique essentielle de l'invention car un chauffage à 275°C, même prolongé, ne peut purifier de façon satisfaisante de l'EDBDP non broyé (Exemple IV).

Pour résumer, l'EDBDP broyé (Exemple I) doit être traité à des tempépratures comprises dans la gamme d'environ 250 à 300°C pendant au moins 1 heure environ. L'EDBDP fin (Exemple II) doit être traité à une température comprise dans la gamme d'environ 225 à 300°C pendant environ 10 à 30 minutes ou plus, et l'EDBDP très fin (Exemple III) doit être chauffé à une température comprise dans la gamme d'environ 150 à 300°C pendant une durée comprise entre 2 minutes et 4 heures.

Ainsi, la gamme comprise entre 150 et 300°C représente la gamme de températures permettant de mettre en oeuvre l'invention, et la durée du chauffage est comprise entre environ 2 minutes et 4 heures ou plus. On peut avoir recours à des durées de chauffage plus longues, mais avec peu de profits additionnels.

De préférence, la température de chauffage est d'environ 200 à 275°C, et la gamme particulièrement préférée est comprise entre environ 210 et 260°C. Les durées de chauffage que l'on préfère sont situées dans la gamme comprise entre environ 5 minutes et 1 heure, et plus spécialement entre environ 10 et 45 minutes.

891191

Broyage subséquent

De préférence, l'éther décabromodiphényle broyé, chauffé et purifié est soumis à une étape de broyage additionnelle après le chauffage. Le but de ce broyage subséquent est d'apporter la certitude que les particules du produit purifié présentent une répartition de leurs dimensions qui correspond aux critères préférés de l'Exemple II (c'est-à-dire des particules dont le diamètre est pratiquement entièrement inférieur à environ 20 microns, et de façon prédominante inférieures à environ 4 microns, 90% au moins environ des particules ayant un diamètre inférieur à environ 15 microns).

Ce broyage subséquent peut être réalisé au moyen de tout équipement de broyage approprié tel qu'un broyeur à air, un broyeur à sable, un broyeur à boulets, un broyeur à marteaux et analogues. On préfère plus spécialement les procédés ayant recours à un broyage à l'air.

Le broyage subséquent non seulement renforce l'effet cosmétique par réduction des dimensions des particules du produit final (qui peuvent s'agglomérer un peu lors de l'étape de chauffage), mais améliore également la capacité retardatrice de flamme du produit en autorisant des dispersions plus uniformes de l'agent dans le polymère. Les propriétés physiques du polymère traité sont également améliorées.

De plus, le broyage subséquent sert également à éliminer le brome résiduaire susceptible de subsister après le chauffage lorsque le produit de l'étape de broyage initial contient un nombre significatif de particules ayant un diamètre supérieur à 20 microns. En général, les substances comprenant de 20 à 50 p.p.m. de brome après l'étape de chauffage peuvent être amenées à contenir moins de 20 p.p.m. de brome par un broyage subséquent selon l'invention.

EVALUATIONS EXPERIMENTALES

La capacité du procédé de l'invention à fournir de l'éther décabromodiphényle purifié a été démontrée comme suit au niveau d'un laboratoire.

891191

EXEMPLE V

On a placé des échantillons d'éther décabromodiphényle brut broyés et non broyés dans des coupelles de cristal sur une profondeur d'environ 1 à 2 cm, que l'on a soumis à un chauffage pendant 1 heure à une température d'environ 250°C dans un four à air forcé pré-chauffé à environ 250°C. La quantité de brome a été déterminée avant et après le chauffage au moyen d'un procédé d'analyse de substances fondues tel qu'il est décrit ci-dessous.

On a fait fondre sous vide un échantillon de 100 g d'éther décabromodiphényle, et on a recueilli le brome libéré et les autres substances volatiles dans un collecteur à azote liquide. On a laissé ensuite le collecteur s'échauffer jusqu'à la température ambiante, puis on a transféré le brome dégagé dans de l'iodure de potassium aqueux au moyen d'une purge d'azote. L'iodure libre engendré par cette opération a été titré avec du thiosulfate de sodium. Il est possible de déterminer par calcul le pourcentage en poids de brome contenu dans l'échantillon d'origine d'éther décabromodiphényle.

On a également observé la stabilité thermique des échantillons d'éther décabromodiphényle broyés et non broyés après un chauffage à 300°C pendant 30 minutes. La stabilité thermique est basée sur une série de normes de stabilité thermique selon lesquelles 0 indique qu'il n'y a aucune décoloration; X une légère décoloration (couleur crème); XX une décoloration modérée (couleur brune); et XXX une forte décoloration (brun foncé).

Le Tableau IV reprend les données qui viennent d'être mentionnées pour les échantillons broyés et non broyés, et il indique également la couleur du produit purifié.

0041191

TABLEAU IV

Ether décabromodiphényle brut séché pendant 1 heure à 250°C

| Description des échantillons | Dimensions des particules | Brome (ppm)** non chauffé | Brome (ppm)** chauffé | Stabilité thermique | Couleur après chauffage |
|---|---|---|---|---|---|
| broyé | "broyé" * | 822 | 0 | X-XX | gris |
| broyé | 20%<5µ<br>70% 5-20µ<br>10% 20-40µ | 400 | 9 | X-XX | gris |
| non broyé | 5%<20µ<br>35% 20-50µ<br>25% 50-100µ<br>35% 100-200µ | 813 | 378 | XX-XXX | brune |

* répartition inconnue des dimensions des particules

** procédé par fusion sous vide.

Les données ci-dessus démontrent l'importance du broyage de l'éther décabromodiphényle brut lorsqu'il doit être purifié par une étape de chauffage où il y a une relation entre la durée et la température.

EXEMPLE VI

On a placé un échantillon de 150 g d'EDBDP (non broyé) de l'Exemple IV dans une coupelle de cristal que l'on a mise dans un four à air forcé à la température de 275°C pendant 4 heures. Les valeurs du brome libre résiduaire déterminées par le procédé de fusion sous vide sont données dans le Tableau V. Ces données démontrent que même un chauffage prolongé à 275°C était incapable de purifier la substance brute non broyée.

TABLEAU V

Chauffage au four d'EDBDP non broyé

| Durée (minutes) à 275°C | Brome libre (ppm) |
|---|---|
| 0 | 402 |
| 60 | 263 |
| 240 | 194 |

EXEMPLE VII

L'Exemple suivant démontre l'avantage supplémentaire que l'on obtient quand on broie fortement l'EDBDP. On a préparé des échantillons d'éther décabromodiphényle

891191

thermiquement stable à partir d'oxyde de diphényle et de brome de haute qualité que l'on a broyés complètement sur une base bien contrôlée pour obtenir des échantillons dont les dimensions des particules, la stabilité thermique et la teneur en brome libre non chauffé sont représentés sur le Tableau VI. On a placé des parties de ces échantillons dans des coupelles de cristal que l'on a mises dans un four à air forcé chauffé à 200°C, 216°C, 230°C et 250°C respectivement. La teneur en brome libre, mesurée par le procédé de fusion sous vide pour chaque échantillon et pour chaque température, est reprise dans le Tableau VI et démontre un degré excellent d'élimination du brome pour les températures comprises dans la gamme entre 200 et 250°C. Tous les échantillons avaient une couleur excellente après chauffage, et on n'a pas constaté de différence de coloration significative des substances chauffées aux quatre températures différentes.

TABLEAU VI

| Dimensions des particules | Stabilité thermique | Brome (ppm) non chauffé | chauffé 1 heure à 200°C | 216°C | 230°C | 250°C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 90%<5u-10% 5-20u | X | 260 | 20 | 18 | 7 | 2 |
| 85%<5u-15% 5-20u | X-XX | 292 | 29 | 20 | 10 | 3 |

EXEMPLE VIII

La capacité du procédé de l'invention à purifier l'éther décabromodiphényle a été démontrée à l'échelle d'une usine selon l'Exemple suivant. On a préparé, au moyen de brome hautement purifié et de diphényloxyde, de l'éther décabromodiphényle présentant un niveau élevé de stabilité thermique (X-XX). La teneur en brome libre du produit brut était comprise entre 200 et 300 p.p.m. On a broyé complètement cet éther décabromodiphényle dans un broyeur à air de manière à obtenir un produit typique dont 100% des particules avaient un diamètre inférieur à 20 microns, 90% un diamètre inférieur à 15 microns et au moins 50% un diamètre de moins de 4 microns.

Cet éther décabromodiphényle broyé et brut a été introduit dans une trémie d'alimentation d'un sécheur à plateau rotatif. La température de l'air à l'intérieur du

891191

sécheur était comprise entre environ 220 et 260°C, la température du produit étant légèrement inférieure à certains endroits.

La couleur du produit après chauffage était d'un blanc cassé avec de petites variantes de tambour à tambour. En utilisant le classement APHA, les couleurs étaient cotées de 10 à 20, la plupart des échantillons ayant une valeur comprise entre 15 et 20 pour une solution contenant 1 gramme d'éther décabromodiphényle dans 100 ml de dibromure d'éthylène.

Les valeurs finales du brome étaient comprises entre environ 5 et 16 p.p.m. pour les 33 échantillons différents qui ont été analysés. Seulement huit de ces 33 échantillons étaient situés au-dessus de 10 p.p.m.

Les niveaux du bromure étaient réduits à 100 p.p.m. pour 9 échantillons analysés.

EXEMPLE IX

On a effectué une série d'études dans un four pour démontrer le rapport précis entre la durée et la température nécessaires à l'élimination effective du brome. On a utilisé des échantillons présentant trois répartitions différentes de dimensions des particules. Les échantillons d'EDBDP brut contenaient de 60 à 250 p.p.m. environ de brome après broyage. On a placé une quantité de 150 g de chacun de ces échantillons dans des coupelles de cristal que l'on a soumises à la chaleur du four à des températures variables sur toute la gamme de températures de l'invention. On a alors mesuré les niveaux du brome libre résiduaire à des intervalles périodiques par le procédé de fusion sous vide décrit à l'Exemple V. Ces données sont reprises dans le Tableau VII.

On a pu déterminer les rapports entre la durée et la température qui sont nécessaires à la mise en oeuvre de l'invention en partant des données de ce Tableau VII. A cet égard, le temps de chauffage minimal pour une température donnée à laquelle le brome libre résiduaire descend au-dessous de 20 p.p.m. peut être généralement considéré comme la durée minimale nécessaire à la purification effective.

891191

TABLEAU VII--TEMPERATURES ET DUREES

| Echant. EDBDP | Durée au four (minutes) | Brome résiduaire (p.p.m.) à diverses températures | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 150° | 175° | 200° | 225° | 250° | 275° |
| Exemple I | 0 | | 252 | 252 | 331 | 252* | |
| | 2.5 | | | | | 145* | |
| | 5 | | | | 155 | 69* | |
| | 10 | | | 109 | 118 | 64* | |
| | 15 | | 169 | | 69 | | |
| | 20 | | | 90 | | 51* | |
| | 30 | | 135 | 78 | 69 | 46* | |
| | 45 | | | | 55 | | |
| | 60 | | 112 | 68 | | | |
| | 120 | | | | 43 | | |
| | 630 | | | | 28 | | |
| Exemple II | 0 | | 212 | 212 | 206 | 206 | 190 |
| | 3 | | | | | | 29 |
| | 4 | | | | | 35 | |
| | 5 | | | | 43 | | 60 |
| | 8 | | | | | 22 | |
| | 10 | | | | 31 | | 19 |
| | 15 | | | 56 | 26 | | |
| | 30 | | | 32 | 24*** | 16 | 8 |
| | 60 | | 69 | 32 | | 11 | |
| | 70 | | | | 18 | | |
| | 120 | | 42 | | | | |
| | 210 | | | | 16 | | |
| | 240 | | | 24 | | | |
| | 350 | | 36 | | | | |
| Exemple III | 0 | 70 | 115 | 70 | 90 | 120 | 60 |
| | 2 | | | | | 35 | |
| | 3 | | | | | | 12 |
| | 4 | | | | 7 | 10 | |
| | 5 | | | 48 | | | 7 |
| | 8 | | | | 7 | 3 | |
| | 10 | | | 23 | | | |
| | 15 | | 39 | 15 | 2** | 1 | |
| | 16 | | | | | | |
| | 30 | 44 | 25 | 3 | 4*** | | |
| | 60 | 31 | 6 | | 2**** | | |
| | 120 | 29 | | | | | |
| | 180 | 28 | | | | | |
| | 240 | 21 | | | | | |
| | 360 | 17 | | | | | |

* chauffé à 255°C

** échantillon prélevé à la 16ème minute

*** échantillon prélevé à la 32ème minute

**** échantillon prélevé à la 64ème minute

891191

L'Exemple suivant démontre les avantages que l'on obtient avec l'étape subséquente de broyage.

EXEMPLE X

On a traité de l'EDBDP broyé brut du type décrit à l'Exemple I dans un sécheur à plateau rotatif fonctionnant aux températures et à la manière décrites à l'Exemple VIII. On a constaté que l'éther décabromodiphényle chauffé et purifié et obtenu à la sortie du sécheur avait une teneur en brome libre de 34 p.p.m.

On a passé cette substance dans un broyeur à air pour réduire la répartition des dimensions des particules à la gamme donnée à l'Exemple II. Le niveau de brome de la substance après ce broyage subséquent et déterminé par le procédé de fusion sous vide était de 6 p.p.m., ce qui démontre que l'étape finale de broyage permet effectivement de réduire encore plus les niveaux de brome libre de manière qu'ils atteignent des niveaux acceptables.

EXEMPLE XI

En contrôlant avec soin la pureté du brome brut et du diphényloxyde utilisés pour produire l'éther décabromodiphényle, on peut obtenir de façon habituelle un produit présentant la stabilité thermique désirée (X-XX ou mieux). On a constaté que l'exclusion substantielle d'hydrocarbures aliphatiques et alicycliques contenant des impuretés était essentielle à la production d'éther décabromodiphényle ayant la stabilité thermique désirée.

On peut utiliser la procédure simple qui suit pour préparer du brome purifié destiné à être utilisé selon l'invention. On place dans un récipient à réaction approprié contenant du chlorure d'aluminium du brome de production contenant des niveaux relativement élevés d'impuretés d'hydrocarbures huileux, de chloroforme et de tétrachlorure de carbone. Après réaction, le mélange a été distillé fractionnellement alors que le bromoforme, le tétrachlorure de carbone et les huiles à point d'ébullition élevé étaient retenus dans le récipient et le brome purifié collecté à leur surface.

EXEMPLE XII

On peut obtenir de l'éther décabromodiphényle thermi-

quement stable en utilisant des substances purifiées du type précédent par bromuration directe de diphényloxyde dans un excès de 125% de brome sans autre solvant de réaction et en utilisant un catalyseur de bromuration tel que du métal aluminium, du fer et du fer et des halogénures d'aluminium. C'est le chlorure d'aluminium qui constitue le catalyseur préféré utilisé dans cet exemple.

On a introduit 350 g (2,18 moles) de brome dans un flacon de 250 ml pourvu d'un agitateur mécanique, d'un entonnoir d'addition à bras latéral d'égalisation de pression et d'un condenseur. L'évent provenant du condenseur conduisait à une trappe à eau utilisée pour recueillir le bromure d'hydrogène dégagé. On a ajouté 0,83 g (0,0062 mole) de chlorure d'aluminium anhydre au brome et le mélange a été brassé pendant 15 minutes tout en étant chauffé à environ 45°C. On a ensuite ajouté goutte à goutte 16,5 g (0,097 mole) de diphényloxyde pendant une période de 30 à 45 minutes. Le mélange de la réaction a été chauffé et maintenu au reflux jusqu'à ce que l'évolution du bromure d'hydrogène ait cessé, soit pendant une période de 1 à 2 heures.

Après refroidissement à 30°C, on a ajouté 125 ml d'eau. L'appareil a été préparé pour la distillation en en enlevant l'entonnoir d'addition et le condenseur de reflux, puis en ajoutant une tête de distillation avec un condenseur et un récepteur de 100 ml. On a ajouté un thermomètre pour mesurer les températures du récipient. On a appliqué la chaleur et distillé le brome en excès. Le produit a été filtré, lavé à l'eau et séché dans un four à air forcé à 100°C. La production théorique d'éther décabromodiphényle a été de 93,2 g pour une réaction de cette importance.

EXEMPLE XIII

On a effectué une série d'essais pour déterminer l'effet de la qualité de la substance brute sur la stabilité thermique de l'éther décabromodiphényle non purifié et brut. Dans chaque cas, on a préparé l'éther décabromodiphényle en faisant réagir le diphényloxyde dans un excès de brome sans autres solvants de réaction et en présence de chlorure d'aluminium anhydre agissant en tant que catalyseur de

891191

bromuration et tel que décrit à l'Exemple XII.

Après récupération de l'éther décabromodiphényle brut, on a maintenu un échantillon de cette substance à 300°C pendant 30 minutes, et on a observé la couleur de l'échantillon en se reportant aux normes de stabilité thermique indiquées à l'Exemple VIII. On a utilisé plusieurs sources de brome. La pureté la plus forte a été obtenue avec du brome de production distillé fractionnellement et ne contenant pas d'impuretés d'hydrocarbures aliphatiques et alicycliques et présentant de faibles niveaux de chloroforme et de tétrachlorure de carbone. On a utilisé une seconde source de brome qui était un brome de production présentant des niveaux faibles à modérés de contamination par des hydrocarbures. Une troisième source de brome a été constitué par du brome de production présentant des niveaux modérés à élevés de contamination par des hydrocarbures. Une source finale de brome a été du brome de production constitué par le fond d'une colonne à résidus non volatiles d'une tour à brome, qui présentait des niveaux élevés de contamination par des hydrocarbures. Dans tous les cas, on a utilisé du diphényloxyde présentant les caractéristiques techniques du commerce. On a obtenu le degré de pureté le plus élevé en purifiant ce diphényloxyde de qualité technique par trois cristallisations fractionnelles. Le diphényloxyde de qualité technique et non purifié consistait en la liqueur mère provenant de la cristallisation fractionnelle et contenant des impuretés de diphényloxyde concentrées.

En utilisant des combinaisons variées de ces diverses substances brutes, on a établi six préparations expérimentales d'éther décabromodiphényle, et on a déterminé ensuite à la manière décrite la stabilité thermique du produit brut non purifié. Ces données sont reportées sur le Tableau VIII.

801191

TABLEAU VIII

Effet de la qualité de la substance brute sur la stabilité thermique de l'éther décabromodiphényle

| Essai n° | Brome | Diphényloxyde | Stabilité thermique du produit non purifié |
|---|---|---|---|
| 1 | purifié 1/ | purifié 2/ | X |
| 2 | non purifié 3/ | purifié 2/ | X-XX |
| 3 | non purifié 4/ | purifié 2/ | XX-XXX |
| 4 | purifié 1/ | non purifié 5/ | XXX |
| 5 | non purifié 6/ | purifié 2/ | XXX |
| 6 | non purifié 6/ | non purifié 5/ | XXXX (noir) |

1/ Brome de production distillé ne contenant pas d'hydrocarbures aliphatiques ou alicycliques, et de faibles niveaux de $CHCl_3$ et $CCl_4$.

2/ Diphényloxyde de qualité technique commerciale, purifié par trois cristallisations fractionnelles.

3/ Brome de production comprenant des niveaux faibles à modérés de contaminants hydrocarbures.

4/ Brome de production contenant des niveaux modérés à élevés de contaminants hydrocarbures.

5/ Liqueur mère provenant de cristallisations fractionnelles de diphényloxyde de qualité technique commerciale.

6/ Brome de production contenant des niveaux élevés de contaminants hydrocarbures.

Comme on peut le voir, ce n'est que dans le cas de l'essai n° 1 où on a utilisé du brome purifié et du diphényloxyde purifié que l'on a obtenu une stabilité thermique élevée de la substance. Dans tous les autres cas, même quand l'une ou l'autre des substances était purifiée, on a observé des stabilités thermiques qui n'étaient pas satisfaisantes. Dans le cas de l'essai 6, on a utilisé du brome et du diphényloxyde fortement impurs, le produit obtenu était si instable que son niveau de coloration (XXXX-noir) était situé au-delà de ce que l'on observe normalement.

En utilisant du diphényloxyde et du brome ne comprenant pratiquement pas de groupes d'hydrocarbures aliphatiques et alicycliques, on obtient un éther décabromodiphényle brut et thermiquement stable qui, lorsqu'il est broyé et chauffé selon l'invention, permet d'obtenir un éther décabromodiphényle

901191

diphényle purifié de qualité élevée et régulière.

Bien que décrit en détail et qu'il soit particulièrement utile pour l'éther décabromodiphényle, le procédé de l'invention peut également être utilisé pour d'autres composés aromatiques bromurés et broyables contenant du brome et du bromure d'hydrogène occlus et qui retiennent des solides thermiquement stables dans les conditions utilisées pour le traitement. Ainsi, la présente invention peut être utilisées pour des substances telles que le pentabromophénol, le sulfure de décabromodiphényle, la décabromodiphénylamine et analogues. L'homme de l'art comprendra que le choix particulier des durées et des températures de chauffage, ainsi que des dimensions des particules, varie de composé à composé.

REVENDICATIONS

1. Procédé de purification d'éther décabromodiphényle brut, contenant du brome et du bromure d'hydrogène occlus sous forme d'impuretés, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes :

de broyage de l'éther décabromodiphényle brut pour obtenir des particules ayant de façon prédominante un diamètre inférieur à environ 20 microns et qui ayant pratiquement dans leur totalité un diamètre inférieur à environ 100 microns; et

de chauffage subséquent de l'éther décabromodiphényle broyé et brut à une température comprise entre environ 150 et 300°C pendant une durée suffisante pour déterminer l'élimination substantielle des impuretés qu'il contient.

2. Procédé de préparation d'éther décabromodiphényle thermiquement stable et purifié, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à:

faire réagir le diphényloxyde dans un excès de brome sans autres solvants de réaction en présence d'un catalyseur de bromuration, le diphényloxyde et le brome ne contenant pratiquement pas d'impuretés contenant des groupes d'hydrocarbures aliphatiques et alicycliques, le diphényloxyde ne contenant pas plus d'environ 5000 p.p.m. de dibenzofuranne et de 2-phénylphénol, et le brome ne contenant pratiquement pas de chloroforme ni de tétrachlorure de carbone;

récupérer l'éther décabromodiphényle thermiquement stable et brut ainsi produit;

broyer l'éther décabromodiphényle pour obtenir des particules ayant de façon prédominante un diamètre inférieur à 20 microns et ayant pratiquement dans leur totalité un diamètre inférieur à 100 microns; et

chauffer ensuite l'éther décabromodiphényle broyé et brut à une température comprise entre environ 150 et 300°C pendant une durée suffisante pour déterminer l'élimination substantielle des impuretés qu'il contient.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le brome est purifié par distillation avant la réaction avec le diphényloxyde.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le brome est traité avec une substance choisie dans le groupe comprenant l'aluminium et le chlorure d'aluminium avant la distillation.

5. Procédé de préparation d'éther décabromodiphényle thermiquement stable, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à:

faire réagir le diphényloxyde dans un excès de brome sans autres solvants de réaction et en présence d'un catalyseur de bromuration, le diphényloxyde et le brome ne comprenant pratiquement pas d'impuretés contenant des groupes d'hydrocarbures aliphatiques et alicycliques, le diphényloxyde ne contenant pas plus d'environ 5000 p.p.m. de dibenzofuranne et de 2-phénylphénol, et le brome ne contenant pratiquement pas de chloroforme ni de tétrachlorure de carbone; et

récupérer l'éther décabromodiphényle thermiquement stable ainsi produit.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le brome est purifié par distillation avant la réaction avec le diphényloxyde.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le brome est traité avec une substance choisie dans le groupe constitué par l'aluminium et le chlorure d'aluminium avant distillation.

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'éther décabromodiphényle thermiquement stable est broyé pour obtenir des particules ayant de façon prédominante un diamètre inférieur à environ 20 microns et ayant pratiquement dans leur totalité un diamètre inférieur à environ 100 microns, et est ensuite chauffé à une température comprise entre environ 150 et 300°C pendant une durée suffisante pour effectuer l'élimination substantielle des impuretés qu'il contient.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 8, caractérisé en ce que l'éther décabromodiphényle broyé et brut est chauffé pendant une durée comprise entre environ 2 minutes et 4 heures.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce

que les particules broyées brutes ont pratiquement en totalité un diamètre inférieur à environ 20 microns, 90% environ au moins des particules ayant un diamètre inférieur à environ 15 microns et la partie prépondérante des particules ayant un diamètre inférieur à environ 4 microns.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'éther décabromodiphényle broyé et brut est chauffé à une température comprise entre environ 200 et 275°C pendant environ 5 à 60 minutes.

12. Procédé de purification d'éther décabromodiphényle solide et brut, contenant du brome et du bromure d'hydrogène occlus sous forme d'impuretés, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à:

broyer l'éther décabromodiphényle brut pour obtenir des particules ayant pratiquement en totalité un diamètre inférieur à environ 20 microns, au moins 90% environ des particules ayant un diamètre inférieur à environ 15 microns et les particules ayant de façon prédominante un diamètre inférieur à environ 4 microns,

chauffer ensuite l'éther décabromodiphényle broyé et brut pendant environ 10 à 45 minutes à une température comprise entre environ 210 et 260°C pour déterminer l'élimination substantielle des impuretés qu'il contient.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'éther décabromodiphényle brut est préparé par réaction de diphényloxyde dans un excès de brome sans autres solvants de réaction et en présence d'un catalyseur de bromuration.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'éther décabromodiphényle est thermiquement stable.

15. Procédé de purification d'éther décabromodiphényle solide et brut contenant des impuretés constituées par du brome et du bromure d'hydrogène occlus, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à:

broyer l'éther décabromodiphényle brut pour obtenir des particules ayant pratiquement en totalité un diamètre inférieur à environ 15 microns, au moins 90% environ des particules ayant un diamètre inférieur à environ 5 microns et les particules ayant de façon prédominante un diamètre

901191

inférieur à environ 3 microns, et

chauffer ensuite l'éther décabromodiphényle broyé et brut pendant environ 2 minutes à 4 heures à une température comprise entre environ 150 et 300°C pour déterminer l'élimination substantielle des impuretés qu'il contient.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 8, 12 ou 15, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape additionnelle consistant en un broyage subséquent de l'éther décabromodiphényle chauffé et purifié pour obtenir des particules ayant pratiquement en totalité un diamètre inférieur à environ 20 microns, au moins 90% de ces particules environ ayant un diamètre inférieur à environ 15 microns et ces particules ayant de façon prédominante un diamètre inférieur à environ 4 microns.

Bruxelles, le 19 novembre 1981
P.Pon.de GREAT LAKES CHEMICAL CORPORATION
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.