

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫ Date de dépôt : 06.04.92.

⑬ Priorité :

⑭ Date de la mise à disposition du public de la demande : 08.10.93 Bulletin 93/40.

⑮ Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑯ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑰ Demandeur(s) : *Société Anonyme dite: ELF ATOCHEM AGRIC (S.A.) — FR.*

⑱ Inventeur(s) : *Kool Pieter, Sigall Eliezer Lutz et Meghir Samuel.*

⑲ Titulaire(s) :

⑳ Mandataire : *Rinuy Santarelli.*

⑳ Procédé de purification de la diphénylamine.

㉑ L'invention concerne la purification de diphénylamine. L'élimination sélective d'amines primaires d'une diphénylamine de qualité technique est effectuée par mise en contact d'une solution de la diphénylamine dans un solvant avec une résine d'échange cationique portant des groupes acide sulfonique fonctionnels, en présence d'une proportion d'eau allant jusqu'à environ 3 %.
Application: élimination de diphénylamine technique d'impuretés pouvant poser des problèmes toxicologiques.



La présente invention concerne la purification par échange d'ions de la diphénylamine ("DPA") qui est une amine secondaire, et le produit purifié résultant. Elle a plus particulièrement trait à la purification de DPA de
5 qualité technique (y compris des formulations contenant de la DPA de qualité technique) contaminée par divers sous-produits, notamment des amines primaires telles que l'aniline, le 4-aminobiphényle ("4-ABP") et le 2-aminobiphényle ("2-ABP").

10 La DPA est largement utilisée dans des traitements effectués après la récolte, comme anti-oxydant pour protéger des fruits tels que des pommes et des poires au cours d'une longue durée de conservation par le froid, contre la maladie physiologique appelée scald. La DPA est aussi
15 douée d'activité fongicide. Elle est souvent formulée comme concentré émulsionnable qui, après dilution avec de l'eau, peut être utilisée telle quelle ou en association avec des cires, les fruits étant plongés dans le liquide afin qu'ils se recouvrent d'une couche protectrice.

20 La DPA de "Qualité technique" disponible dans le commerce contient un certain nombre de sous-produits (comme l'acridine, l'aniline, la quinoléine, l'indole, le 4-ABP et le 2-ABP) qui sont inhérents au procédé de production. Des procédés de production de DPA sont enseignés dans la lit-
25 térature ; par exemple, on trouve dans Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology une vue d'ensemble de ces procédés dans la section décrivant la production de diaryl-amines aromatiques. Plusieurs des sous-produits mentionnés ci-dessus posent un problème toxicologique, notamment le 4-
30 ABP qui est un composé reconnu cancérigène. L'aniline et le 2-ABP sont aussi suspectés sous ce rapport. Il est donc important d'éliminer ces impuretés jusqu'à un niveau aussi faible que possible pour réduire le danger auquel la santé de
35 l'homme est exposée lorsqu'il consomme des fruits ainsi traités avec de la DPA.

Bien que la purification de la DPA de qualité technique puisse être réalisée par des techniques bien connues telles que distillation ou recristallisation, ces procédés impliquent de grandes dépenses d'énergie pour le chauffage et le refroidissement. Le but de la présente invention est de trouver un procédé plus efficace pour l'élimination sélective des impuretés posant un problème toxicologique. Les règles directrices concernant ces impuretés sont en cours de révision auprès de l'Organisation Mondiale de la Santé, mais on s'attend à ce que les limites réglementaires concernant les impuretés soient placées à un maximum de 0,5 milligramme/kilogramme ("mg/kg") pour le 4-ABP et à un maximum de 2 mg/kg tant pour le 2-ABP que pour l'aniline. Ainsi, un autre but de la présente invention est de trouver un procédé de production d'une DPA purifiée, de qualité pour l'alimentation, dont les taux d'aniline, de 2-ABP et de 4-ABP se trouvent bien en dessous des limites réglementaires.

Il n'existe, à la connaissance de la Demande-resse, aucune littérature révélant l'utilisation de résines d'échange ionique pour la purification de la DPA.

L'invention propose un procédé pour l'élimination sélective d'amines primaires de la DPA, dans lequel (1) une solution contenant de la DPA et un solvant organique est mise en contact avec une résine d'échange cationique portant des groupes acide sulfonique fonctionnels en présence d'une quantité allant jusqu'à environ 3 pour cent d'eau, sur la base du poids de la solution, et (2) la solution purifiée résultante est ensuite séparée de la résine. Cette opération peut être conduite selon un mode opératoire continu par passage de la solution de DPA sur une colonne contenant la résine ou selon un mode discontinu par agitation de la solution de DPA avec la résine, puis enlèvement de la résine par décantation ou filtration. On donne la préférence au mode opératoire continu. Des solvants appropriés comprennent

l'éthanol ou l'acétone.

Il est avantageux, lorsqu'on prépare un concentré émulsionnable de DPA, d'utiliser comme solution de départ pour le procédé de purification un concentré émulsionnable de
5 DPA de qualité technique.

La Demanderesse vient de trouver que des amines primaires présentent un problème toxicologique (aniline, 2-ABP et 4-ABP) pouvaient être éliminées de DPA de qualité technique jusqu'au degré de pureté pour l'alimentation, par
10 mise en contact d'une solution de DPA de qualité technique dans un solvant organique avec des échangeurs de cations d'acides forts, du type résines, en continu ou en discontinu comme indiqué ci-dessus, en présence de 0 à environ 3,0 pour cent en poids d'eau, sur la base du poids de la solution.

15 Dans une forme de mise en oeuvre, la solution de départ est constituée de DPA de qualité technique et du solvant organique. Dans cette forme de réalisation, la solution de DPA purifiée peut être traitée de l'une quelconque de plusieurs façons. Ainsi, le solvant peut être éliminé
20 en vue de sa réutilisation possible par distillation, et la DPA obtenue peut être formulée, par exemple, comme concentré émulsionnable ; ou bien la solution de DPA purifiée peut être refroidie jusqu'à ce qu'une partie de la DPA cristallise et, après filtration, la DPA obtenue peut être formulée et le
25 filtrat peut être gardé en vue de sa réutilisation ; ou bien la solution de DPA purifiée peut être utilisée telle quelle dans la préparation d'une formulation. Des solvants appréciés pour cette forme de réalisation sont ceux qui ont un bon pouvoir de dissolution de la DPA et qui sont de nature
30 polaire afin de permettre la réaction entre les impuretés et la résine. Des exemples de ces solvants comprennent l'acétone, la méthyléthylcétone, le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le méthylformamide, l'acétonitrile, le formiate d'éthyle, des éthers de (poly)alkylèneglycols et leurs
35 esters, des éthers d'alkylphénylpoly(alkylèneglycols), ou des

mélanges de ces solvants. Le choix final du solvant peut être dicté par la manière que l'on choisit pour le traitement de la solution de DPA purifiée. La quantité utilisée de solvant varie grandement selon la nature du solvant. Avec de tels solvants polaires, il suffit qu'une faible quantité d'eau soit présente, ou bien l'eau peut être absente. Toutefois, lorsqu'on utilise des solvants apolaires tels qu'une huile de paraffine (huile minérale blanche, consistant en un mélange d'alcane ramifiés) ou d'autres huiles hydrocarbonées, on effectue habituellement la purification en présence d'une proportion allant jusqu'à 3,0 pour cent en poids d'eau, de préférence 1,0 à 2,0 %, notamment 1,5 %. L'eau peut être ajoutée à la solution, mais il est préférable de l'ajouter à la résine, puisqu'il en résulte une activation plus efficace de la résine.

Dans une seconde forme de réalisation, dans laquelle la solution de départ est un concentré émulsionnable de DPA de qualité technique, il est préférable d'utiliser les solvants apolaires en présence d'eau, comme mentionné ci-dessus. De tels concentrés contiennent aussi normalement des émulsionnants tels que des esters de polyéthylèneglycol, des acides ou alcools gras éthoxylés et des alkylarylphénols éthoxylés et, habituellement, un agent anti-moussant. Dans la formulation, les émulsionnants ou détergents agissent comme des co-solvants. Dans cette forme de réalisation, la résine peut être séparée du concentré purifié par décantation et filtration ou, de préférence, au moyen d'un appareil de type D-Canter (centrifugeuse).

La résine d'échange cationique est avantageusement une résine formée d'un copolymère de styrène et de divinylbenzène sulfoné en particules de 0,030 à 2 mm (de préférence 0,297 à 0,84 mm) avec un taux de réticulation de 1 à 30 (de préférence de 20 à 25 %). De telles résines sont disponibles dans le commerce. La résine doit porter le groupe acide sulfonique sous sa forme acide ou doit être convertie

en cette forme (si elle est sous la forme de sel) avant son utilisation par traitement de la résine avec, par exemple, une solution d'acide chlorhydrique.

Les températures ne sont pas déterminantes et
5 elles sont normalement maintenues dans une plage d'environ 15 à 50°C. Il est souhaitable d'éviter des températures très basses parce qu'elles élèvent la viscosité et abaissent la solubilité de la DPA dans le solvant et le taux d'absorption des impuretés par la résine. Des températures très hautes
10 conduisent dans certains cas à un fonnement de la solution de DPA.

Les durées de contact ou les vitesses d'écoulement sont des variables dépendantes qui varient avec la température, le solvant, le type et la quantité de résine, le
15 taux d'impuretés dans la DPA technique, etc. L'analyse d'échantillons peut être effectuée au cours du procédé, par exemple par chromatographie en phase liquide à haute performance ("CLHP") pour indiquer le moment où l'élimination d'impuretés jusqu'au niveau désiré a été réalisée.

20 **Exemple 1 - Procédé discontinu avec l'acétone** : on a chargé dans un ballon de 150 ml équipé d'un agitateur et d'un condenseur à reflux, 25 grammes ("g") de DPA de qualité technique (impuretés indiquées ci-dessous sur le tableau 1) et 50 millilitres ("ml") d'acétone. Le ballon a été mis en
25 place dans un bain-marie à 40°C et son contenu a été agité jusqu'à ce que toute la DPA se soit dissoute. Ensuite, on a ajouté comme résine d'échange cationique une résine copolymère de styrène et de divinylbenzène sulfonée en particules de 0,297 à 0,84 mm portant le groupe acide sulfonique
30 sous la forme acide et on a continué d'agiter à 40°C pendant 5,5 heures. La résine a été séparée de la solution de DPA par filtration et la DPA purifiée a été isolée par évaporation. On a recueilli 23,5 g de DPA (rendement 94 %). L'analyse quantitative par CLHP de la matière de départ et du produit
35 purifié a donné pour l'aniline, le 2-ABP et le 4-ABP les

valeurs suivantes :

Tableau 1

	<u>Aniline</u>	<u>2-ABP</u>	<u>4-ABP</u>
Matière de départ	1,45 mg/kg	22,29 mg/kg	6,77 mg/kg
5 Matière purifiée	0,08 mg/kg	0,56 mg/kg	<0,01 mg/kg
Quantité élimi- née, %	95	97	>99

Exemple 2 - Procédé discontinu avec l'éthanol :

On a chargé dans un ballon de 2 litre équipé d'un
 10 agitateur 250 g de DPA technique et 1000 ml d'éthanol (à
 95 %). Le mélange a été agité à 20°C jusqu'à ce que la
 totalité de la DPA ait été dissoute puis on a ajouté la même
 résine que dans l'exemple 1. L'agitation a été poursuivie
 pendant 6 heures après quoi la solution limpide a été séparée
 15 de la résine par décantation. L'éthanol a été chassé de la
 solution par distillation à l'évaporateur rotatif. On a
 obtenu 242 g de DPA purifiée (rendement 97 %). L'analyse par
 CLHP a donné les résultats suivants :

Tableau 2

	<u>Aniline</u>	<u>2-ABP</u>	<u>4-ABP</u>
20 Matière de départ	1,45 mg/kg	22,29 mg/kg	6,77 mg/kg
Matière purifiée	0,45 mg/kg	0,57 mg/kg	<0,01 mg/kg
Quantité élimi- née, %	69	97	>99

25 **Exemple 3 - Procédé continu avec l'éthanol :**

On a fait passer en une heure à 20°C une solution
 de 12,5 g de DPA technique dans 50 ml d'éthanol (95 %) sur
 une colonne de 72 mm de longueur et de 10 mm de diamètre
 intérieur garnie de 5,5 g de résine de l'exemple 1. La DPA a
 30 été isolée de l'éluat obtenu par évaporation du solvant. On
 a obtenu 11,5 g de DPA purifiée (rendement 92 %). L'analyse
 par CLHP a donné les résultats suivants :

Tableau 3

	<u>Aniline</u>	<u>2-ABP</u>	<u>4-ABP</u>
Matière de départ	1,45 mg/kg	22,29 mg/kg	6,77 mg/kg
Matière purifiée	0,11 mg/kg	0,46 mg/kg	<0,01 mg/kg
5 Quantité éliminée, %	92	99	>99

Exemple 4 - Procédé discontinu avec concentré émulsionnable :

On a préparé six lots de 9000 kg de concentré émulsionnable à partir de DPA technique ayant des taux moyens de pureté d'environ 40 mg/kg d'aniline, 7 mg/kg de 4-ABP et 18 mg/kg de 2-ABP. Le concentré moyen contenait environ 31 % (en poids) de diphénylamine ; un solvant consistant en huile minérale blanche ; une composition émulsionnante constituée d'un ester de polyglycol, d'un acide gras éthoxylé et d'un alkylarylphénol éthoxylé ; et un agent anti-moussant. Chaque lot a été préparé dans un réacteur fermé équipé d'un agitateur et chauffé à 37-40°C. On a ensuite ajouté la même résine que dans l'exemple 1 contenant environ 1,5 % d'eau (sur la base du poids du lot), le mélange a été agité à environ 37-40°C pendant au moins 4 heures et la résine a été séparée. L'analyse par CLHP des lots purifiés a donné les valeurs moyennes (en mg/kg) de 0,039 pour l'aniline, de moins de 0,01 pour le 4-ABP et de 0,32 pour le 2-ABP.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour éliminer sélectivement des amines primaires de la diphénylamine, caractérisé en ce qu'il consiste (a) à faire entrer une solution contenant la
5 diphénylamine et un solvant organique en contact avec une résine d'échange cationique portant des groupes acide sulfonique fonctionnels en présence d'une quantité allant jusqu'à environ 3 % en poids d'eau, sur la base du poids de ladite solution, et (b) à séparer la solution résultante de
10 ladite résine.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait passer la solution de diphénylamine en continu sur une colonne de résine d'échange cationique.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant est l'acétone ou l'éthanol.
15

4. Solution de diphénylamine caractérisée en ce qu'elle est purifiée conformément au procédé suivant la revendication 1.