

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE.

SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14 — Cl. 4.

N° 900.832



Produits tensio-actifs et leur procédé de préparation.

Société dite : DEUTSCHE HYDRIERWERKE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 28 décembre 1943, à 16^h 52^m, à Paris.

Délivré le 16 octobre 1944. — Publié le 10 juillet 1945.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 26 septembre 1941. — Déclaration du déposant.)

On sait que l'on peut condenser des hydrocarbures aromatiques ou les composés hydroxylés de ces hydrocarbures avec des hydrocarbures non saturés et utiliser les produits obtenus à la préparation de corps tensio-actifs, notamment par sulfonation. Les hydrocarbures non saturés et de poids moléculaire élevé utilisés jusqu'ici provenaient de produits industriellement coûteux — tels sont les alcools gras — ou étaient obtenus par polymérisation d'oléfines de cracking de bas poids moléculaire ou de produits de déshydratation d'alcools aliphatiques inférieurs, au cours d'opérations spéciales. Ces corps offrent en outre l'inconvénient de se refragmenter facilement en plus petites molécules lors de la condensation (tel est le cas, par exemple pour le produit de trimérisation de l'isobutylène) et de réagir alors dans ce nouvel état avec le composé aromatique; encore ne le font-ils que partiellement. L'obtention d'oléfines lourdes par cracking de composés organiques riches en hydrogène n'a pas pu jusqu'ici être exécutée d'une manière économique au point de vue industriel.

Or, la Société demanderesse a trouvé que l'on obtenait des produits tensio-actifs très précieux pour l'industrie lorsque l'on sou-

mettait à la condensation, suivant un processus connu et, de préférence, avec le concours d'agents de condensation connus, les oléfines ou mélanges d'oléfines rencontrés au cours de la transformation des oxydes du carbone, par hydrogénation, en hydrocarbures de haut poids moléculaire (voir par exemple la publication « Brennstoffchemie » IX, pages 21 à 24), on les sulfonait en même temps ou ultérieurement et ensuite on les transformait, de la façon usuelle, en sels solubles dans l'eau par l'action de bases minérales ou organiques. Pour la condensation, il n'est pas nécessaire d'isoler les oléfines qui se présentent au cours de l'hydrogénation des oxydes du carbone ou de les préparer à l'état pur. Par mesure d'économie néanmoins, on a avantage à effectuer une préparation du mélange d'hydrocarbures avant la condensation à telle fin que les oléfines s'accumulent dans des fractions déterminées. Les fractions qui bouent dans le domaine 60-80° se sont révélées particulièrement précieuses pour la condensation. Ces fractions renferment de 30 à 60 % d'hydrocarbures non saturés ayant des chaînes de 6 à 18 atomes de carbone. La double liaison se trouve vraisemblablement en bout ou près d'un bout de la chaîne, dans

ces composés et en outre, avant tout, entre deux atomes de carbone dont chacun porte au moins un atome d'hydrogène.

Comme composés aromatiques hydroxy-
 5 lés, on utilise de préférence les phénols, les
 crésols et les dérivés similaires du benzène
 ainsi que leurs homologues et les produits
 analogues. On peut, si on le désire, exécuter
 également les réactions avec des naph-
 10 tols, des bz-hydroxy-quinoléines et des com-
 posés hydroxylés du phénanthrène, de
 l'anthracène, du diphenyle, du diphenyle-
 méthane et du diphenyle-éthane, leurs
 homologues et les produits analogues; les
 15 composés aromatiques ne sont pas pris
 nécessairement à l'état pur; on peut, au
 contraire, les utiliser avec avantage sous la
 forme de mélanges industriels. On peut
 également se servir de composés qui, outre
 20 un ou plusieurs hydroxyles, peuvent possé-
 der d'autres substituants dans le radical
 aromatique.

Comme agents de condensation on peut
 utiliser le chlorure d'aluminium, le chlo-
 25 rure de zinc, le fluorure de bore, le chlorure
 ferrique, le fluorure d'aluminium, le bro-
 mure d'aluminium, l'acide phosphorique,
 l'anhydride phosphorique, les corps agis-
 sant par surface tels que les terres à blan-
 30 chir et les corps analogues et enfin l'acide
 perchlorique sous forme de solutions aqueu-
 ses.

La condensation des constituants oléfini-
 ques avec les composés aromatiques hydro-
 35 xylés s'accomplit, en règle générale, à une
 température peu élevée. Il y a avantage à
 faire agir les composantes l'une sur l'autre
 en chauffant légèrement et en brassant bien.

En règle générale, on opère avec un
 40 excès de composés aromatiques que l'on peut
 facilement enlever par la suite; dans ce cas,
 la majeure partie du produit de condensa-
 tion est constituée par des composés aroma-
 tiques hydroxylés mono-alcylés.

Après accomplissement de la condensa-
 45 tion et enlèvement de l'agent de condensa-
 tion, on peut retirer les hydrocarbures
 paraffiniques et l'excès de composés aroma-
 tiques par exemple par distillation et isoler
 50 ainsi le produit de la condensation.

Conformément à l'invention, on sulfone
 alors les composés aromatiques hydroxylés et

alcylés, de la manière connue, avec de
 l'acide sulfurique, de l'acide chlorosulfoni-
 que, de l'oléum ou d'autres agents de sulfo- 55
 nation usuels et on neutralise par des
 alcalis, de l'ammoniac ou des bases orga-
 niques. Les sels obtenus sont facilement
 réductibles en poudre et constituent de re-
 marquables composés tensio-actifs, doués 60
 d'excellentes propriétés de mouillage, de
 lavage, de nettoyage et de mise en émulsion.

Exemple 1. — A 565 parties en poids de
 phénol, en présence de 10 parties en poids
 d'acide perchlorique à 70 %, on ajoute gra- 65
 duellement, à 70°, tout en agitant, 310 par-
 ties en poids d'un mélange d'hydrocarbures
 qui a été préparé par hydrogénation cataly-
 tique d'oxyde de carbone sous pression, qui
 passé à la distillation entre 100 et 130° sous 70
 une pression de 20 millimètres de mercure
 et qui possède un indice d'iode de 58,5. On
 maintient le mélange de réaction pendant
 5 heures à une température de 70 à 80° puis
 on le lave à fond avec une solution de chlo- 75
 rure de sodium et avec une solution diluée
 de carbonate de sodium. Le produit de réac-
 tion donne à la distillation, après séparation
 des hydrocarbures paraffiniques, n'ayant pas
 participé à la réaction et du phénol en 80
 excès, un mélange d'alcyle-phénols qui bout
 entre 200 et 240° sous une pression de
 20 millimètres et dont on recueille 160 par-
 ties en poids. L'indice d'hydroxyle est de
 200. 85

A 124 parties en poids de ce mélange
 d'alcyle-phénols on ajoute graduellement
 90 parties en poids d'acide sulfurique mono-
 hydraté, à une température de 30° et on
 poursuit l'agitation pendant une heure et 90
 demie à 35°. On verse ensuite le produit de
 la réaction sur de la glace, on le neutralise
 avec de la lessive de soude caustique et on
 poursuit son traitement dans un atomiseur
 de séchage jusqu'à obtention d'une poudre 95
 de lavage, après addition de sulfate de so-
 dium en quantité suffisante pour obtenir un
 mélange renfermant 70 % de ce sulfate, mé-
 lange qui comprend environ 29 % de sub-
 stance active et constitue un excellent pro- 100
 duit de lavage.

Exemple 2. — Dans 1.200 parties en
 poids d'ortho-crésol industriel, en présence
 de 30 parties en poids d'acide perchlorique

à 60 %, on fait couler lentement, à une température de 45° et en une heure, 50 parties en poids d'un mélange d'hydrocarbures qui a été obtenu dans la synthèse de l'essence par le procédé Fischer-Tropsch, mélange qui bout de 65 à 200° et présente un indice d'iode de 84,8; on élève la température à 90° et on l'y maintient pendant 5 heures. Après refroidissement, on lave le mélange de réaction et on le distille pour en éliminer les hydrocarbures paraffiniques et le crésol en excès. Ce mélange bout de 110 à 200° sous une pression de 2 millimètres et le rendement est d'environ 80 % du rendement théorique. Le poids moléculaire est de 220 et l'indice d'hydroxyle de 258.

Dans 350 parties en poids d'acide chlorosulfonique, tout en agitant et en refroidissant, à une température de 3 à 5°, on introduit 220 parties en poids du mélange d'alcyle phénols en question, après quoi on poursuit l'agitation pendant 3 heures à la même température. On verse le produit de la réaction sur de la glace, on y ajoute progressivement une lessive de soude caustique concentrée, tout en agitant et on le saponifie par chauffage au bain-marie jusqu'à disparition de la réaction acide. Le mélange d'alcyl-crésol sulfonates de sodium qui s'est

séparé ou que l'on a obtenu par évaporation constitue un excellent produit de mouillage, de production de mousse et de nettoyage.

RÉSUMÉ.

35

La présente invention comprend notamment :

1° Un procédé de préparation de produits tensio-actifs par condensation d'hydrocarbures non saturés avec des composés aromatiques hydroxylés se prêtant à la réaction et par sulfonation simultanée ou subséquente des produits de la condensation, procédé caractérisé par l'application, comme hydrocarbures non saturés, des oléfines ou mélanges d'oléfines qui comporte au moins six atomes de carbone et que l'on obtient dans la transformation des oxydes du carbone en hydrocarbures par hydrogénéation;

2° A titre de produits industriels nouveaux, les produits préparés par le procédé spécifié sous 1° ou ces mêmes produits préparés par tout autre procédé.

Société dite : DEUTSCHE HYDRIERWERKE
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARZENOVICH JOURNE).