

Epreuve d'un candidat

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un émulsifiant à partir d'un composé de formule :
(p-R-C₆H₄-OH)
dans laquelle R est un groupe alkyle de 6 à 24 atomes de carbone,
ou d'un mélange de ces composés (i),
par oxyalkylation de ces composés (i) puis sulfonation des produits issus de cette oxyalkylation (ii),
ou par sulfonation de ces composés (i) puis oxyalkylation des produits issus de cette sulfonation (ii),
dans lequel :
 - l'oxyalkylation est mise en oeuvre avec un oxyde d'alkylène répondant à la formule brute simplifiée R¹O, avec R¹ = - CH₂ - CHR² - et R² = -H, -CH₃ ou -C₂-H₅, ou un mélange de ces oxydes, à des températures de 100 à 150° C dans un rapport molaire entre l'oxyde et le benzène substitué de 2 à 10 ;
 - la sulfonation est réalisée à une température d'au plus 135° c. avec de l'acide sulfurique concentré ou de l'oléum présentant une teneur en eau d'au plus 10%, ou avec SO₃ en dilution avec un gaz porteur, SO₃ étant introduit avec un excès molaire de 3 à 10% et est suivie d'une neutralisation.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on utilise un mélange de composés alkylphénols (i) homologues dont les groupes alkyles R ont en moyenne de 10 à 14 atomes de carbone.
3. Procédé selon la rev. 1 ou 2 dans lequel la sulfonation est réalisée avec SO₃.
4. Procédé selon la rev. 3 dans lequel la sulfonation est réalisée à une température comprise entre 60 et 80° c.
5. Procédé selon l'une des rev. 1 à 4 dans lequel la neutralisation qui suit la sulfonation est réalisée par mélange du produit (ii) avec un solvant.
6. Procédé selon l'une des rev. 1 à 5 dans lequel la neutralisation qui suit la sulfonation est réalisée à l'aide d'oxydes, d'hydroxydes ou de carbonates acides de métaux alcalius.
7. Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6 dans lequel le solvant est le xylène et la température de neutralisation est supérieure à 90° c.
8. Procédé selon l'une des rev. précédentes dans lequel on réalise tout d'abord la réaction de sulfonation, puis celle d'alcoxylation.
9. Produit susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 8 et dans lequel le degré d'alcoxylation est compris entre 1 et 10.
10. Produit selon la rev. précédente dans lequel le degré d'alcoxylation est compris entre 2 et 4.
11. Utilisation d'un produit selon la rev. 9 ou 10 en tant qu'émulsifiant.
12. Utilisation d'un produit selon rev. 9 ou 10 pour l'extraction renforcée du pétrole.

13. Procédé d'extraction renforcée du pétrole dans lequel on mélange au moins un produit selon rev. 9 ou 10 avec de l'eau ou de la saumure, puis on injecte ce mélange sous pression dans la roche.
14. Procédé selon la rev. 13 dans lequel on mélange 10% en poids de produit(s) selon rev. 9 ou 10 par rapport à l'eau ou la saumure.
15. Utilisation d'un produit selon la rev. 9 ou 10 pour lubrifier les textiles par mélange avec un lubrifiant en une quantité de 1 à 10% en poids.
16. Composition comprenant au moins un produit selon la rev. 9 ou 10 et au moins un lubrifiant, le produit selon la rev. 9 ou 10 représentant 1 à 10% en poids des lubrifiants.
17. Utilisation d'un produit selon la rev. 9 ou 10 pour préparer du béton en une quantité de 1 à 10% en poids par rapport au béton.
18. Utilisation selon la revend. 17 en tant qu'agent entraîneur d'air.
19. Composition de béton caractérisé en ce qu'elle comprend 1 à 10% en poids d'un produit selon rev. 9 ou 10.
20. Utilisation d'un produit selon la rev. 9 ou 10 pour la polymérisation en émulsion ou en microsuspension de monomères éthylén non saturés.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'émulsifiant, lesdits émulsifiants et leurs utilisations dans divers domaines d'application.

Le document I décrit des tensio-actifs non ioniques issus de la réaction de condensation entre des alcools hydrophobes et des poly- ou oligo éther-glycols hydrophiles (alcoxylation).

Ces tensio-actifs (émulsifiants) présentent l'inconvénient de n'être solubles que dans un domaine de température précis, qui ne doit être ni trop faible, ni trop élevé. En dehors de ce domaine, les émulsions les contenant deviennent troubles et/ou précipitent (cassent).

Le document II décrit des tensio-actifs anioniques : les alkylbenzènes sulfonates, issus de la réaction de sulfonation des alkylbenzènes avec l'acide sulfurique.

Ces tensio-actifs sont sensibles à la dureté de l'eau, à la présence d'électrolytes.

Le but de la présente invention est de proposer un procédé de préparation d'émulsifiants ne présentant pas les inconvénients des tensio-actifs de l'art antérieur évoqués ci-dessus, mais au contraire combinant les propriétés avantageuses des anioniques et des non ioniques.

Ce but est atteint par le procédé tel que défini à la revendication 1.

Les nouveaux émulsifiants trouvés sont fabriqués exclusivement à partir de para-alkylphénols de formule (p-R-C₆H₄-OH), également connus sous la désignation de 1-hydroxy-4-alkylbenzène. A partir de ces **composés de départ**, on peut préparer, selon les exigences des clients, une vaste gamme de produits ayant des solubilités dans l'eau différentes, une compatibilité variable à l'égard de la dureté de l'eau, à l'égard de la basicité ou de l'acidité (pH), et à l'égard de l'eau contenant des sels. A notre

connaissance, ces composés de départ n'ont encore jamais été mis en oeuvre dans ce domaine. Nous nous sommes limités à ces composés, étant donné qu'ils permettent de couvrir intégralement la vaste gamme de propriétés exigées, et étant donné que nous ne savons pas si les benzènes 1,2 - ou 1,3 - substitués peuvent être mis en oeuvre de la même manière de façon satisfaisante. Notons que, par mesure de précaution, les composés ne répondant pas à la formule susmentionnée ne doivent pas être considérés.

Les para-alkylphénols peuvent être utilisés seuls ou sous forme de mélanges de composés de ce type comportant des groupes alkyles différents. On les trouve dans le commerce. Les groupes alkyles **R** de nos composés de départ comportent 6 à 24 atomes de carbone. En dehors de ce domaine, il n'est pas possible d'obtenir les propriétés bien équilibrées recherchées, étant donné qu'alors la partie hydrophobe du composé est soit trop petite, soit trop grande. Les groupes alkyles linéaires ayant de 8 à 16 atomes de carbone se sont avérés particulièrement avantageux. Les meilleurs résultats pour ce qui est des propriétés importantes dans le cas des émulsifiants sont obtenus avec des produits préparés à partir de mélanges techniques d'alkylphénols homologues que l'on trouve dans le commerce, et dont les groupes alkyles ont en moyenne de 10 à 14 atomes de carbone.

Ces composés sont ensuite mis à réagir dans deux réactions indépendantes l'une de l'autre, d'une part avec des oxydes d'alkylène (oxyalkylation) et, d'autre part, avec du SO_3 (sulfonation). L'oxyalkylation (fréquemment désignée aussi par alcoxylation) peut être effectuée avant ou après la sulfonation. Le but de ces réactions est d'obtenir des produits qui comportent un groupe anionique. Ceci peut être facilement vérifié par titrage effectué sur le produit obtenu.

Uniquement pour simplifier les choses, nous désignons ici par "benzène substitué" (i) le composé de départ, l'alkylphénol, et (ii) le produit qui est formé lors de la réaction de l'alkylphénol avec l'oxyde d'alkylène ou avec le trioxyde de soufre dans la première des deux réactions précitées.

Tout d'abord, on décrit plus en détail la réaction d'**oxyalkylation**. Lors de la réaction, le benzène substitué utilisé est mis en oeuvre avec un oxyde d'alkylène répondant à la formule brute simplifiée R^1O , avec $\text{R}^1 = -\text{CH}_2-\text{CHR}^2-$ et $\text{R}^2 = -\text{H}$, $-\text{CH}_3$ et $-\text{C}_2\text{H}_5$, c'est-à-dire avec l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et l'oxyde de butylène, ou avec un mélange de ces oxydes d'alkylène à des températures de 100 à 150° C, dans un rapport molaire entre l'oxyde et le benzène substitué de 2 à 10. Pour des raisons de sécurité, dans nos appareils d'essai, nous avons toujours travaillé sous une pression de 0,4 et 0,6 MPa (les oxydes d'alkylène sont extrêmement toxiques). Lors de la réaction, des molécules de l'oxyde d'alkylène se fixent sur des groupes hydroxyles terminaux, c'est-à-dire sur le groupe phénol lui-même ou sur des groupes éther-glycol (oxalkylate) déjà fixés sur ce groupe phénol. Cette réaction et les produits résultants sont bien connus en tant que tels par l'homme du métier (cf. **document I**). L'oxyde d'alkylène le plus couramment utilisé est l'oxyde d'éthylène, qui fournit des groupes oligo- et polyoxyéthylate (souvent désignés comme polyéthoxy ou polyoxyéthylène), qui rendent le produit résultant hydrophile, voire soluble dans l'eau. Probablement, en raison de leurs groupes alkyles supplémentaires, l'oxyde de propylène et l'oxyde de butylène rendent les produits plus hydrophobes. Par copolymérisation ou par copolymérisation bloc de l'oxyde d'éthylène avec d'autres oxydes d'alkylène, on peut donc obtenir des produits finement échelonnés du point de vue de leurs propriétés hydrophiles ou hydrophobes.

La **sulfonation** peut être effectuée avant ou après l'alcoxylation que nous venons de décrire. Les sulfonations de composés organiques sont en principe connues de l'homme du métier, voir **document II**. Donc, nous nous bornerons à ne décrire ici que quelques caractéristiques essentielles. Comme nous l'avons déjà dit plus haut, nous avons trouvé que cette réaction s'exécute de façon plus

avantageuse avec du trioxyde de soufre gazeux qu'avec de l'acide sulfurique concentré ou fumant (oléum). La sulfonation avec du SO_3 , a, par rapport à ces autres agents de sulfonation, le grand avantage de ne pas donner lieu à la formation d'acide sulfurique résiduel. Grâce à cela, d'une part, l'utilisation d'acier spécial comme matériau constitutif du réacteur est rendue possible et, d'autre part, la réaction se déroule sensiblement plus vite. Qui plus est, il n'y a pas de résidus d'acide à éliminer.

Toutefois, la vitesse réactionnelle élevée liée à un fort dégagement de chaleur rend nécessaire un mélange intensif et un refroidissement efficace. Pour éviter toute surchauffe, on ne met en oeuvre le trioxyde de soufre qu'en dilution avec un gaz porteur, par exemple de l'air ou de l'azote jusqu'à une dilution de 4 à 8%. Un tel mélange se présente par exemple lors de la combustion connue du soufre suivie du procédé de contact. La réaction peut être conduite en continu ou en discontinu. Des réacteurs appropriés sont connus, on ne citera à titre d'exemple que la colonne à bulle et les réacteurs à passage annulaire. Les questions techniques et de procédé, concernant notamment la forme du réacteur ou l'agitation, ne nous intéressent toutefois pas, et ne jouent aucun rôle quant à notre invention. Il importe simplement que les conditions réactionnelles que nous avons trouvées et dont nous venons de donner la description soient exactement respectées.

Le SO_3 est ajouté d'une façon telle que, par rapport à la quantité équimolaire théoriquement nécessaire pour l'addition d'une molécule de SO_3 par noyau benzénique, il est mis en oeuvre dans la réaction en un excès de 3 à 10% molaire. Des titrations effectuées sur les produits ont confirmé que les composés résultant de cette réaction comportent toujours un groupe acide dans la molécule.

La température de réaction ne doit en aucun cas dépasser 135°C étant donné qu'au delà, il se forme un trop grand nombre d'impuretés difficiles à éliminer. On a constaté que les températures allant jusqu'à 80°C convenaient bien car on peut alors bien maîtriser le dégagement de chaleur provoqué par la réaction. Ceci se traduit par exemple par une plus grande pureté du produit ce qui se voit le plus facilement à la coloration moins importante. Cet aspect constitue en outre un avantage important de notre procédé par rapport à l'utilisation d'acide sulfurique concentré, voire fumant, qui conduisent toujours à des produits fortement colorés. Lors de la sulfonation de l'alkylphénol, de bons résultats ont été obtenus pour une limite inférieure de la température réactionnelle égale à 60°C .

L'autre mode de réalisation du procédé est encore plus favorable du point de vue de la conduite de la température. Lors de la sulfonation de l'alkylphénol alcoylé, il suffit déjà d'une température de 30 à 50°C pour atteindre une vitesse réactionnelle satisfaisante. En particulier, dans cette deuxième variante, la température ne dépassera pas de préférence 80°C car, alors, le rendement diminue. Cette variante du procédé présente donc des avantages particuliers dans la mesure où, pour une réaction plus facile à contrôler, on peut obtenir des émulsifiants pratiquement non colorés.

La durée de la réaction de sulfonation dépend, par exemple, de la géométrie du réacteur et d'autres paramètres et peut aller de quelques minutes à quelques heures. Ceci peut être facilement optimisé par un ingénieur spécialiste des procédés.

Immédiatement après la sulfonation, le produit sulfoné obtenu est neutralisé, car nous avons observé que quelques composés ne sont pas stables longtemps en milieu acide, en particulier à température élevée. Mais une éventuelle décomposition doit être évitée à tout prix. Pour la neutralisation, le produit est de préférence mélangé avec un solvant. Comme solvants convenant dans ce cas, on peut citer le xylène, le kérosène et le carburant diesel. Les oxydes, hydroxydes et carbonates acides de métaux alcalins peuvent être utilisés à cet effet. On citera notamment les oxydes de sodium et de potassium ainsi que, de préférence, leurs hydroxydes, particulièrement faciles à obtenir et à manipuler. Les hydroxydes peuvent être ajoutés sous forme de solutions aqueuses de 30 à 60% en poids. Pour

suivre l'évolution de la neutralisation, il suffit de mesurer le pH. En tant que produits de la réaction d'un acide fort avec une base forte, les sels alors formés sont neutres. Par conséquent, un pH d'environ 7 signale la fin de la réaction. Lors de la neutralisation, la température est habituellement maintenue à une valeur de 20 à 135° C ; une température plus élevée peut conduire à des colorations plus fortes. Lorsque la température dépasse la température d'ébullition de l'eau, c'est-à-dire dépasse une valeur d'environ 90-100° C, il apparaît un avantage supplémentaire suivant lequel, lors de l'utilisation du xylène comme solvant, l'azéotrope de l'eau avec le xylène peut être éliminé par distillation. Ceci permet d'éviter l'étape de séchage spécifique qui aurait lieu à des températures de 120 à 160° C. Pour cette raison, le xylène est le solvant préféré.

L'invention concerne en outre les produits susceptibles d'être issus du procédé précédemment décrit.

Les émulsifiants selon notre invention se caractérisent en partie par une stabilité prononcée à l'égard de la température, ce qui apparaît déjà de la description ci-dessus de la fabrication. Une stabilité insuffisante se traduit la plupart du temps par le fait que les émulsions ainsi fabriquées sont cassées, par le fait que les solutions ainsi fabriquées deviennent troubles et/ou par le fait que des substances résultant de ces solutions ou émulsions précipitent lors d'une augmentation de la température ou lors d'une diminution du pH. Les masses molaires qui peuvent être obtenues par cryométrie permettent, lorsqu'on connaît les substances de départ, de calculer le degré d'alcoxylation (nombre d'unités d'oxyalkylates dans la chaîne d'oligoéthers). Il se situe par conséquent dans le domaine de $n = 1$ à $n = 10$, le plus souvent de $n = 1$ jusqu'à 4. La préférence va aux mélanges homologues ayant des valeurs moyennes pour n de 2 à 4.

En fonction des besoins propres aux différents domaines d'application, on peut, en choisissant les composés de départ et en suivant les étapes de la réaction décrite ci-dessus, fabriquer des émulsifiants ayant des propriétés définies de façon précise, dans lesquelles les propriétés des émulsifiants anioniques sont combinées de façon avantageuse avec celles des émulsifiants non ioniques. C'est ainsi que les points de turbidité habituels pour les émulsifiants non ioniques peuvent être "décalés" en dehors des plages de température d'utilisation, de telle sorte qu'ils semblent ne plus exister. Tel est notamment le cas des mélanges de composés homologues, dans lesquels aussi bien la longueur de chaîne du groupe alkyle (voir ci-dessus) que du groupe oxyalkylate (comme décrit ci-après) oscille autour d'une valeur moyenne à l'intérieur d'une plage donnée. Les émulsifiants sont en outre beaucoup moins sensibles à l'égard de la présence d'électrolytes.

Il est possible de fabriquer des émulsifiants entièrement solubles dans l'eau, entièrement solubles dans l'huile, ou dont le comportement du point de vue solubilité se situe entre les deux. Les composés permettent en tant qu'agents de solubilisation de fabriquer des solutions claires, même lorsque les substances à dissoudre sont en elles-mêmes insolubles dans le solvant. En tant qu'émulsifiants, ils permettent la fabrication d'émulsions huile dans l'eau ou eau dans l'huile. De plus, dans l'industrie des fibres synthétiques et du fil, ces composés peuvent servir de lubrifiants qui s'éliminent facilement par rinçage une fois le traitement terminé.

Il convient de noter également que les produits qui ont d'abord été sulfonés puis ont subi une alcoxylation sont nettement plus stables à l'égard d'un milieu acide que ceux dont la sulfonation succède à l'alcoxylation lors de leur fabrication. De toute évidence, les composés fabriqués suivant la seconde variante du procédé se décomposent, dans des conditions acides et/ou à une température élevée, p. ex. au-dessus de 120° C, beaucoup plus facilement que ceux fabriqués selon la première variante. La diminution du rendement à des températures élevées, dont il a été question plus haut, est aussi certainement liée à cela.

Enfin l'invention concerne les diverses applications des produits précédemment décrits.

Dans les exemples joints, les propriétés de certains de ces composés sont mentionnées, car c'est le meilleur moyen de mettre en évidence les propriétés de base. Comme déjà indiqué plus haut, on préfère pour les applications techniques des mélanges de composés homologues, c'est-à-dire des mélanges de composés issus des mêmes substances de départ avec des variations dans les longueurs de chaîne de **R** et dans les degrés d'alcoxylation **n** de chaque fois une valeur moyenne.

Les émulsifiants peuvent être utilisés avec succès dans les domaines d'activités les plus divers. On citera ici l'extraction tertiaire du pétrole, le secteur du bâtiment, en particulier la construction en béton, la polymérisation en émulsion et l'industrie des fibres synthétiques et des fils. Comme indiqué plus haut, il est possible de régler les propriétés de ces produits à l'intérieur d'un certain domaine qui va de la solubilité dans l'huile jusqu'à la solubilité dans l'eau. A côté de cela et en rapport avec le domaine d'application, il y aura lieu de tenir compte de leurs propriétés thermiques et de leur stabilité à l'égard des acides. Cela est particulièrement vrai lorsqu'on utilise des émulsifiants à des valeurs de pH faibles (p. ex. <6,5) et à des températures situées dans le domaine au-dessus de 120° C.

Dans le cas de l'extraction renforcée du pétrole (extraction secondaire et tertiaire), on injecte généralement de l'eau ou une saumure aqueuse dans la couche rocheuse pétrolifère, afin de chasser le pétrole. Ces procédés sont bien connus de l'homme du métier. Pour ce faire, il est nécessaire de respecter les dispositions prises antérieurement pour l'extraction du pétrole, la nature de la roche, sa température, sa profondeur ainsi que d'autres paramètres bien connus de l'homme du métier. Souvent des températures de l'ordre de 125° C ou plus se présentent alors dans la roche pétrolifère et/ou soit de l'eau salée (saumure) est utilisée, soit il y a contact avec des couches de roches salifères.

Notre invention offre la possibilité, dans ces procédés, d'ajouter au milieu aqueux des émulsifiants en des quantités pouvant généralement atteindre jusqu'à 10 pour cent en poids. Le plus souvent, 1 à 6% suffisent. Pour ce faire, l'eau ou la saumure est pour cela bien mélangée à l'émulsifiant ou au mélange d'émulsifiants, puis le mélange est injecté sous pression dans la roche par un ou plusieurs trous de forage.

Nos émulsifiants permettent en outre d'améliorer les lubrifiants conventionnels pour textiles, p. ex. pour la fabrication de fils ou de fibres synthétiques. Pour ce faire, les émulsifiants sont ajoutés à ces lubrifiants habituels en des quantités de 1 à 10 (la plupart du temps de 2 à 5) pour cent en poids. Les émulsifiants confèrent aux produits d'excellentes propriétés de glissement, antistatiques, de bonnes propriétés d'enroulement, même à des vitesses de fil élevées, ainsi qu'une résistance contre l'abrasion au contact des métaux. Les autres constituants de ces lubrifiants sont habituellement des huiles minérales purifiées, des esters synthétiques d'acides gras ou des polyoxalkylène glycols. Cette énumération n'est pas exhaustive. Ces lubrifiants ainsi que d'autres sont connus de l'homme du métier.

Une autre utilisation intéressante réside dans l'addition de nos émulsifiants au béton, ce qui permet d'améliorer l'aptitude au façonnage du béton. Ainsi, on peut diminuer la proportion eau/ciment et réduire la quantité d'additifs fins. La pompabilité du béton est accrue. De plus, l'émulsifiant agit comme agent de formation de pores d'air (entraîneur d'air), ce qui, comme on le sait, a pour effet d'augmenter fortement la résistance au gel et à l'eau de la pièce en béton durci. Dans cette utilisation, l'émulsifiant est ajouté au béton en des quantités de 1 à 10, de préférence de 2 à 5 pour cent en poids.

Les émulsifiants conviennent en outre très bien à la polymérisation en émulsion ou à la polymérisation en microsuspension de monomères éthyléniquement non saturés, p. ex. les halogénures de vinyle, les styrènes ou les esters vinyliques. De cette manière habituelle, on peut régler la granulométrie des

polymérisats au moyen de la quantité d'émulsifiant. Des quantités de 0,1 à 5% en poids, rapporté à la phase aqueuse, sont usuelles.

Note à l'examineur :

Une demande doit également être déposée sur un procédé de sulfonation des alkylbenzènes à l'aide de SO_3 .