

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 1997

EPREUVE A CHIMIE

Cette épreuve contient :

- | | |
|--------------------------------------|-----------------|
| * Instructions aux candidats | 97/A(C)/f/1 |
| * Lettre du client | 97/A(C)/f/2-11 |
| * Document I (Etat de la technique) | 97/A(C)/f/12-13 |
| * Document II (Etat de la technique) | 97/A(C)/f/14-15 |

INSTRUCTIONS AUX CANDIDATS

Vous devez supposer que vous avez reçu de votre client la lettre jointe en annexe, qui comporte la description d'une invention pour laquelle il souhaite obtenir un brevet européen, ainsi que des renseignements relatifs à l'état de la technique le plus pertinent dont votre client a connaissance.

Vous devez accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder vos réponses sur ces faits. Vous décidez sous votre propre responsabilité si vous faites usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Vous ne devez faire usage d'aucune connaissance particulière que vous pourriez avoir sur l'objet de l'invention, mais vous devez admettre que l'état de la technique indiqué est effectivement exhaustif.

Il vous est demandé de rédiger une ou plusieurs revendications indépendantes donnant au demandeur la protection la plus étendue possible et ayant une chance raisonnable d'être admises par l'OEB, sans perdre de vue l'exigence d'activité inventive par rapport à l'état de la technique indiqué, les exigences de la Convention, en particulier concernant la forme des revendications, et les recommandations formulées dans les Directives relatives à l'examen pratiqué à l'OEB. Vous devez également rédiger des revendications dépendantes, sans dépasser un nombre raisonnable, telles que vous puissiez y trouver une position de repli au cas où la ou les revendications indépendantes ne pourraient être admises.

Vous devez également rédiger une partie introductive, c'est-à-dire la partie de la description qui précède les exemples ou l'explication des dessins. La partie introductive devrait être suffisante pour supporter les revendications indépendantes. En particulier, vous devrez examiner s'il est opportun de mentionner des avantages de l'invention dans le préambule.

Vous devez rédiger des revendications et un préambule de la description pour une seule demande de brevet européen. Cette demande doit satisfaire aux exigences de la Convention en matière d'unité d'invention. Au cas où, dans la pratique, vous demanderiez la protection d'autres inventions en déposant une ou plusieurs autres demandes distinctes, vous devrez indiquer clairement dans une note l'objet de la revendication indépendante de chaque autre demande distincte, par exemple, par référence à une ou des partie(s) sélectionnée(s) de vos revendications. Il n'est toutefois pas nécessaire de rédiger le texte de la revendication indépendante de chaque autre demande distincte.

Outre la solution que vous aurez choisie, vous pouvez, mais ce n'est pas obligatoire, indiquer dans une note les raisons du choix de votre solution, par exemple pourquoi vous avez choisi telle ou telle forme de revendication, telle ou telle caractéristique pour une revendication indépendante, tel ou tel élément de l'état de la technique comme point de départ, ou pourquoi vous avez rejeté ou préféré un élément particulier de l'état de la technique. Toute note de ce genre devrait cependant être brève.

Nous supposons que vous avez étudié le sujet de l'épreuve dans la langue que vous utilisez pour rédiger votre réponse. S'il n'en est pas ainsi, veuillez indiquer sur la première page de votre réponse la langue dans laquelle vous avez étudié le sujet de l'épreuve. Cette indication est obligatoire pour tous les candidats qui, après en avoir fait la demande lors de l'inscription à l'examen, rédigent leur réponse dans une langue autre que l'allemand, l'anglais ou le français.

LETTRÉ DU CLIENT

Madame, Monsieur,

Notre petit institut de recherche élabore, à la demande de nos clients, de nouvelles solutions à leurs problèmes techniques.

A la demande d'un de nos clients, nous travaillons actuellement sur des émulsifiants ayant une gamme d'applications aussi large que possible. Nous ne citerons ici que leur application au secteur des produits de nettoyage, à l'industrie des fibres synthétiques et des fils, à l'extraction du pétrole ainsi qu'au secteur de l'industrie des matériaux de construction et au secteur du bâtiment. Notre client a l'intention de faire fabriquer ces émulsifiants par des tiers. C'est pour cette raison qu'une protection par brevet est tellement importante pour nous. Notre client est d'ailleurs d'accord pour que nous fassions le nécessaire pour une protection par brevet à notre nom.

Au vu de la littérature technique, les produits sulfonés en particulier nous ont semblé offrir des perspectives très prometteuses car ils ont des applications variées. De plus, leur fabrication est facile et peu coûteuse. C'est pour cette raison que nous nous sommes tournés vers ce domaine. Ce faisant, nous avons trouvé une série de produits dont les propriétés peuvent être très bien et facilement variées. Par ailleurs, nous avons découvert de manière plutôt fortuite une simplification du procédé de fabrication qui nous semble très intéressante.

Malheureusement, ce n'est toutefois que de manière insuffisante que nos produits ont pu être caractérisés jusqu'à présent. Etant donné toutefois que ce sont des composés de départ simples et disponibles dans le commerce qui sont mis en oeuvre et qu'on effectue des réactions organiques courantes, nous pensons que les données que nous vous fournissons ci-joint devraient suffire pour l'identification des composés. Nous vous prions de bien vouloir déposer la demande dès ce mois à l'Office des brevets.

Nous avons également joint la littérature dont nous avons connaissance, à savoir les **documents I et II**, qui décrivent deux classes importantes d'émulsifiants largement répandus, à savoir les émulsifiants non ioniques et les émulsifiants anioniques. Nous avons pensé que ces informations pourraient vous être utiles.

Le **document I** concerne les émulsifiants non ioniques.

Ainsi qu'il résulte du **document II**, on a déjà sulfoné des composés aromatiques avec de l'acide sulfurique concentré ou fumant. Il se trouve que ces anciens procédés sont sans intérêt pour nous et pour nos clients en raison de leurs inconvénients majeurs et ils devront probablement être bientôt complètement remplacés. Toutefois, en raison de leurs propriétés émulsifiantes avantageuses, ces produits sont mis en oeuvre dans de nombreux domaines. Nous avons maintenant constaté que la réaction pouvait être mieux effectuée avec du trioxyde de soufre (SO_3) à l'état gazeux et que cela pouvait permettre d'éliminer tous les problèmes de la sulfonation évoqués dans ce document. Par titrage, nous avons par ailleurs constaté qu'indépendamment du fait que l'on utilise les agents de sulfonation connus par le **document II** ou le SO_3 , on obtient toujours le même produit dans le cas d'un alkylbenzène donné.

Nous avons à présent trouvé des composés présentant une très large gamme d'applications, étant donné qu'ils réunissent des propriétés avantageuses de ces deux classes connues d'émulsifiants.

Les nouveaux émulsifiants trouvés sont fabriqués exclusivement à partir de para-alkylphénols de formule ($p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$), 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 alcoxylé, 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. On neutralise la solution bien mélangée en y introduisant lentement un composé basique. 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.

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.

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.

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 les 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.

Exemple 1 Ethoxylation avec sulfonation subséquente

10 moles (2204 g) de para-nonylphénol ont été dissoutes dans 10 l de xylène et introduites dans un autoclave à agitation sous azote comme gaz protecteur. Après un chauffage à 120° C, 40 moles (1600 g) d'oxyde d'éthylène ont été introduites sous une pression de 0,5 MPa. La température a été maintenue dans le domaine de 120 et 130° C jusqu'à ce que la pression fut tombée à 0,11 MPa. Le produit a ensuite été mis à réagir, après rinçage à l'azote, à une température de 35° C avec du trioxyde de soufre (4 vol. % de SO₃ et 96 vol. % d'azote), dans un réacteur en verre sous agitation énergique, jusqu'à absorption d'une quantité de 840 g (10,5 moles) de trioxyde de soufre. Le mélange a ensuite été neutralisé lentement (de façon à ce que la température ne dépasse pas 110° C) par addition d'hydroxyde de sodium aqueux. En procédant ainsi, l'eau a été éliminée dans une grande proportion par distillation de l'azéotrope xylène/eau. Le produit avait un indice d'acidité de 117,6, ce qui correspond à un groupe acide par molécule.

Exemple 2 Sulfonation avec éthoxylation subséquente

Dans cet exemple, on a utilisé les mêmes quantités des mêmes composés que dans l'exemple 1. Dans cet exemple, on a toutefois commencé à sulfoner à 70° C sous des conditions par ailleurs identiques. Les étapes réactionnelles suivantes, la neutralisation et l'éthoxylation, ont été réalisées comme dans l'exemple 1. L'indice d'acidité du produit était de 117,5, ce qui correspond également à un groupe acide par molécule.

Exemple 3

Dans cet exemple, on décrit les propriétés des émulsifiants fabriqués selon les exemples précédents (cf. tableau 1). Les composés contenaient chaque fois un groupe acide qui a été neutralisé à l'aide d'hydroxyde de sodium. Dans le cas des émulsifiants OE/OP on a en plus fixé de l'oxyde de propylène après la fixation de l'oxyde d'éthylène. Des émulsions stables ont été fabriquées à partir de 100 ml d'eau distillée, de 10 ml d'huile de paraffine et de 0,1 ml d'émulsifiant. On a ajouté aux émulsions goutte à goutte en agitant lentement 10 ml d'une solution aqueuse de chlorure de calcium à 2 % en poids. On indique par "+" que l'émulsion est restée stable et par "-" qu'elle s'est décomposée en une phase aqueuse et une phase huile.

De plus, la stabilité des émulsifiants a été déterminée en phase aqueuse acide. Pour ce faire, on a préparé des solutions d'émulsifiants à 0,1 %, on a réglé leur pH à 3 et on a ajouté 10 ml d'une solution de chlorure de baryum à 2 % en poids. Les échantillons ont ensuite été chauffés pendant 2 heures à 120° C dans des récipients fermés pour déterminer s'il y avait un précipité de sulfate de baryum. Mis à part l'essai g qui montrait la formation d'un léger voile, les émulsifiants fabriqués selon l'exemple 2 sont restés inchangés, alors que ceux fabriqués selon l'exemple 1 présentaient des turbidités prononcées nettes à fortes dues au sulfate de baryum.

Exemple 4

On a sulfoné sous les mêmes conditions qu'à la première étape de l'exemple 2, du "para-dodécylphénol", c'est-à-dire un mélange technique homologue, dans lequel la valeur moyenne du nombre d'atomes de carbone dans le groupe alkyle **R** est voisin de 12. Après la neutralisation (avec de l'hydroxyde de sodium), le produit a été mis à réagir avec de l'oxyde d'éthylène de façon telle qu'il présente un degré d'éthoxylation **n** de 4. Le pouvoir lubrifiant de l'émulsifiant a été mesuré au moyen d'un Baroid Lubricity Tester, le couple d'une solution aqueuse d'émulsifiant à 2,5 % en poids étant comparé à celui de l'eau. La réduction due à l'émulsifiant a été de 58 %.

Tableau 1

Essai	Nombre d'atomes C dans le groupe alkyle du phénol	Procédé suivant exemple	Oxyde d'alkylène		Solution de CaCl ₂
			Nature	Nombre d'unités	
a	8	1	OE	4	+
b	12	1	OE	4	+
c	8	1	OE/OP	4/2	+
d	12	1	OE/OP	4/2	+
e	8	2	OE	4	+
f	12	2	OE	4	+
g	18	2	OE	4	+
h	18	1	OE	4	+
i*	12	-	-	0	-

OE = oxyde d'éthylène **OP** = oxyde de propylène *essai comparatif sans alcoxylation

Nous vous prions de déposer une demande de brevet dans les plus brefs délais, et en tout état de cause avant la fin de ce mois.

Veillez agréer, Madame, Monsieur, l'expression de notre considération distinguée.

L'inventeur S.a.r.l.

DOCUMENT I (Etat de la technique)

Agents tensio-actifs non-ioniques

Les agents tensio actifs non-ioniques les plus importants du point de vue industriel sont des produits de condensation d'alcools hydrophobes, de phénols, d'amines, d'acides carboxyliques, de carbonamides, et analogues avec des poly- ou oligoéther- glycols hydrophiles. La polarité des atomes d'oxygène liés dans les groupes éthers hydrophiles confère aux structures de base hydrophobes la solubilité dans l'eau et une activité de surface.

Les groupes poly- ou oligoéther- glycols peuvent être préparés par addition d'éthers cycliques, en particulier d'oxyde d'éthylène (oxirane, époxy-1,2 éthane, époxyde = éther cyclique d'éthylène), d'oxyde de propylène (méthyl-2 oxirane, époxy-1,2 propane) ou d'oxyde de butylène (éthyl-2 oxirane, époxy-1,2 butane) à un groupe hydroxy libre. La réaction est la plupart du temps appelée alcoxylation ou oxyalkylation.

Les agents tensio-actifs non-ioniques sont des substances incolores ayant une consistance liquide qui devient pâteuse à cireuse lorsque la masse molaire augmente. Ils sont beaucoup moins sensibles à la dureté de l'eau et à d'autres électrolytes que les agents tensio-actifs anioniques. Compte tenu de la grande variabilité de leur structure et donc de leurs propriétés, les possibilités d'application des agents tensio-actifs non-ioniques sont universelles. Leur solubilité dans l'eau est une conséquence de l'hydratation des fonctions oxygène par des ponts hydrogène. Cette hydratation décroît avec l'élévation de la température et, par conséquent, la solubilité des composés dans l'eau diminue lorsque la température augmente. Dans le cas des agents tensio-actifs nettement solubles dans l'eau, s'agissant p. ex. d'oxéthylates de degré d'éthoxylation relativement élevé, il se produit, à une certaine température caractéristique pour chaque agent tensio-actif, une turbidité et une précipitation d'une phase d'agent tensio-actif qui est non miscible à l'eau au-dessus de cette température. La température à laquelle cette turbidité apparaît, correspond au "point de turbidité" de l'agent tension-actif pour une concentration déterminée. Par ailleurs, lors d'une baisse de température, la solubilité dans l'eau de chaque agent tensio-actif diminue, ce qui se produit généralement dans le cas des solutions, ce par suite de quoi un point de turbidité est également atteint lors d'un abaissement de la température.

Il est possible d'agir sur la solubilité dans l'eau des agents tensio-actifs non-ioniques non seulement par le degré d'éthoxylation, mais aussi par l'incorporation d'oxydes d'alkylène supérieurs en tant qu'oxyde

d'éthylène. Le groupe oxypropyle pouvant être obtenu à partir de l'oxyde de propylène est déjà hydrophobe. Il est possible d'utiliser cette propriété pour agrandir une structure de base hydrophobe avant l'éthoxylation par addition d'oxyde de propylène. Il est enfin possible de procéder à une alcoxylation à l'aide de mélanges d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène et d'obtenir différents effets
5 - lesquels sont simplement signalés ici - par le choix des proportions pondérales des deux époxydes, par le choix d'un ordre d'addition alterné, etc.

L'alcoxylation peut être catalysée à l'aide d'acides (généralement d'acides de Lewis tels que le trifluorure de bore, le tétrachlorure d'étain ou le pentachlorure d'antimoine) ou de bases (comme p. ex. les métaux
10 alcalins, les oxydes alcalins, les hydroxydes alcalins ou alcoolates alcalins). Le choix dépend en particulier de l'acidité et de la réactivité du composé hydroxy utilisé comme groupe hydrophobe ainsi que de la longueur envisagée pour la chaîne oxyalkylate. Il est également possible de démarrer par une catalyse acide, pour transformer quantitativement, dans une première étape, un composé hydroxy moins réactif qu'une chaîne oxyalkylate déjà formée, et d'augmenter la longueur de la chaîne par catalyse
15 basique. Le but de toute alcoxylation est la fabrication d'un mélange d'homologues, car il s'est avéré que de tels mélanges sont supérieurs par leurs propriétés d'utilisation industrielle aux substances moléculairement uniformes.

On ne rappellera ici que brièvement les mesures de précaution nécessaires pour l'utilisation des époxydes
20 qui, comme on le sait, sont hautement réactifs, compte tenu de leur toxicité élevée et de leur inflammabilité.

A titre d'exemples connus de tels agents tensio-actifs non-ioniques on cite les para-octyl-, para-nonyl-
et para-dodécylphényl-polyoxéthylates, présentant tous de 1 à 100 unités d'oxéthylate (éthoxylate) selon
25 les propriétés hydrophiles souhaitées. La plupart du temps, 4 à 25 de telles unités suffisent pour obtenir un effet émulsifiant satisfaisant.

DOCUMENT II (Etat de la technique)

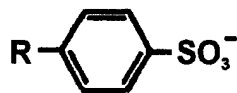
6.2 Les sulfonates

Les sulfonates sont des sels d'acides sulfoniques dans lesquels un groupe hydroxysulfonyle (-SO₃H) est directement lié à un atome de carbone de la structure de base hydrophobe par l'intermédiaire de l'atome de soufre. Cette liaison est thermiquement et chimiquement très stable. La grande affinité des groupes sulfonates envers l'eau leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Cette solubilité diminue en fonction de l'augmentation du poids équivalent, c'est-à-dire avec l'augmentation du rapport de masse entre la partie hydrophobe et le groupe sulfonate hydrophile. Les sels alcalino-terreux des acides sulfoniques sont moins solubles dans l'eau que les sels alcalins. La sensibilité des sulfonates à l'égard de la dureté de l'eau augmente avec l'accroissement du poids équivalent. En tant que sels d'acides forts et de bases fortes, les sulfonates alcalins et alcalino-terreux sont neutres en solution aqueuse.

Les sulfonates constituent aujourd'hui le groupe le plus important parmi les agents tensio-actifs de synthèse. C'est pourquoi ils ne sont pas utilisés uniquement dans les produits de lavage, mais également comme d'excellents agents solubilisants ou comme d'excellents agents de dispersion. Des substances pratiquement insolubles dans un solvant sont rendus solubles ou émulsifiables, c'est-à-dire sont solubilisés grâce aux agents de solubilisation. Cet effet est dénommé hydrotropie lorsque l'eau est utilisée comme solvant. Certaines de telles classes de composés conviennent également pour améliorer la viscosité des mélanges à base de béton et des boues de forage, ou pour améliorer le refoulement de l'huile par injection d'eau dans les couches pétrolifères dans le cadre de la récupération tertiaire de pétrole.

6.2.1 Alkylbenzènesulfonates

Les p-alkylsulfonates avec (en moyenne) 8 à 20 atomes de carbone dans le groupe alkyle ont une large gamme d'applications. Les para-alkylbenzènesulfonates ayant moins de 6 atomes de carbone dans le groupe alkyle n'ont plus d'activité de surface. Les composés répondent à la formule p-R-C₆H₄-SO₃⁻ et ont la structure suivante :



Les alkylbenzènesulfonates (= alkylphénylesulfonates) sont utilisés surtout sous forme de sels de sodium et, occasionnellement, sous forme de sels de potassium et d'ammonium. Les octyl- et décylbenzènesulfonates ont une bonne mouillabilité et ne conviennent pas comme émulsifiants et produits de lavage parce que leur partie hydrophobe est trop courte. Les alkylbenzènesulfonates comportant en moyenne environ 12 atomes de carbone dans la chaîne alkyle ont les possibilités d'application les plus universelles ; ils se composent de groupes alkyles homologues ayant de 10 à 14 atomes de carbone

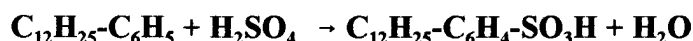
("dodécylbenzènesulfonates"). En raison de leurs excellentes propriétés en tant qu'agents tensio-actifs dans les produits de lavage et de nettoyage, les dodécylbenzènesulfonates constituent aujourd'hui le groupe quantitativement le plus important d'agents tensio-actifs synthétiques.

- 5 Les alkylbenzènesulfonates ayant 15 atomes de carbone et plus dans le groupe alkyle sont difficilement solubles dans l'eau, mais bien solubles dans des milieux organiques par exemple l'huile minérale. En particulier, les solutions dans des huiles minérales jouent un rôle notamment comme huiles à forer et huiles de coupe dans l'industrie de transformation des métaux ou, p. ex., comme huiles d'ensimage dans l'industrie textile, l'industrie des fibres synthétiques et l'industrie du fil. Plus récemment, les
- 10 alkylbenzènesulfonates solubles dans l'huile jouent un rôle de tout premier plan comme agents tensio-actifs pour la récupération tertiaire du pétrole ; dans ce domaine toutefois, il convient de veiller à ce que la teneur en sels ou en autres électrolytes soit limitée, sinon l'effet de l'émulsifiant est souvent insuffisant.

Industriellement, on prépare les alkylbenzènesulfonates par l'alkylation du benzène par synthèse de

15 Friedel-Crafts ou par addition catalytique d'oléfines sur le benzène, sulfonation subséquente et neutralisation. La sulfonation est effectuée à température basse (p. ex. à 30° C environ), essentiellement en position para avec de l'acide sulfurique concentré ou de l'oléum, dans des réacteurs à agitation résistant aux acides, généralement garnis de plomb, car le mélange réactionnel est très fortement corrosif. La réaction est explicitée ci-après en prenant comme exemple le dodécylbenzène :

20



Il convient de veiller à ce que la teneur en eau de l'acide sulfurique ne dépasse jamais les 10 % car, au delà de cette limite, cet acide ne réagit plus avec l'alkylbenzène.

25

On ajoute l'acide à l'alkylbenzène. Au bout de 1 à 2 heures, on arrête l'agitation, et il se forme un dépôt d'acide "résiduel" de couleur marron qui est évacué. L'acide sulfonique est purifié par lavage avec 5 à 10 % en poids d'eau à 80° C, et séparation de l'acide sulfurique formé qui présente une concentration de 70-75 %.

30

Lors de la neutralisation, on n'ajoute généralement que la quantité d'eau nécessaire à l'obtention d'une pâte encore fluide. On a constaté que le plus efficace pour ce faire était de procéder à un dosage simultané et contrôlé de la pâte et de la lessive alcaline (p. ex. de soude), la valeur du pH du produit et sa température étant des grandeurs de mesure. Un procédé dans lequel une partie importante du

35 produit neutralisé est conduite en boucle et dans lequel l'acide sulfonique et la lessive sont ajoutés avant la pompe de mélange est particulièrement avantageuse.